Über die Einwirkung der Phosphoremanation auf die Schallgeschwindigkeit in Luft und reinem Sauerstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Richard Ludwig

aus Ober-Ingelheim a. Rhein.

Marburg a. L. 1913

Buchdruckerei Robert Noske, Borna-Leipzig.

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 23. Oktober 1913.

Berichterstatter: Professor Dr. F. Richarz.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556031_0104

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil.

I. Veranlassung zur vorliegenden Arbeit 1

II. Zusammenfassung der wichtigsten, bisher bekannten Resultate über die elektrische Leitfähigkeit der Phosphoremanation . . . 4

Spezieller Teil.

III. Allgemeine Betrachtungen über die Schallgeschwindigkeit und ihre Bestimmungsmethoden 11

IV. Die Versuchsanordnung 13

1. Die Meßröhren 14

2. Die Schallquelle und das Abhören am Telephon 16

V. Versuchsplan. Darstellung von Phosphortrioxyd 21

VI. Die Versuche 24

A. Luftmessungen 27

B. Sauerstoffversuche 36

VII. Leitfähigkeitsmessungen 42

VIII. Diskussion der Resultate 44

1. Fehlerquellen 44

2. Versuch einer Erklärung für die beobachteten Resultate . . 46

Allgemeiner Teil.

I. Veranlassung zu vorliegender Arbeit.

Die theoretischen Überlegungen von Boltzmann[1]) liefern für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ zweiatomiger Gase den Wert 1,40, diejenigen Maxwells[2]) dagegen 1,33. Die Verschiedenheit dieser Ergebnisse liegt in den verschiedenartigen Voraussetzungen über die Konstitution der Molekeln, von denen die beiden Forscher in ihren Theorien ausgehen.

Während Boltzmann sich bei mehratomigen Gasmolekeln die Atome im Molekül als starr miteinander verbunden denkt, setzt Maxwell freie Beweglichkeit der Atome voraus.

Die experimentellen Bestimmungen von $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ sind vielfach und nach verschiedenen Methoden durchgeführt worden. Dabei haben sich für die meisten zweiatomigen Gase, insbesondere für die sogenannten permanenten, welche den idealen Gasen am nächsten stehen, Werte nahe um 1,40 ergeben, die in guter Übereinstimmung mit der Boltzmannschen Theorie stehen; für eine andere Gruppe zweiatomiger Gase, die reaktionsfähigen Halogene Chlor, Brom und Jod, sowie Chlorjod und Bromjod sind beträchtlich kleinere Werte als 1,40 gefunden worden, diese scheinen mehr eine Annäherung an das Maxwellsche Ergebnis zu zeigen.

---

[1]) L. Boltzmann, Vorles. über Gastheorie II (1898) S. 127; Sitz.-Ber. der Wiener Akad. d. Wiss. Math. Kl. 2. Abt. 53 (1866) S. 195; 56 (1867) S. 682; 63 (1871) S. 417, 712; 90 (1884) S. 231; F. Richarz, Wied. Ann. 48 (1893) S. 467.

[2]) Maxwell, Journ. of the Chem. Soc. 13 (1875) p. 496; F. Richarz, Wied. Ann. 67 (1899) S. 702.

Eine im hiesigen Institut vor einigen Jahren durch Herrn E. Rohlf[1]) vorgenommene $\varkappa$-Bestimmung von reinem elektrolytischem Sauerstoff lieferte den auffallend hohen Wert von $\varkappa_{O_2} = 1{,}450$, der durch Versuchsfehler in keiner bekannten Weise zu erklären war.

Die Ursache konnte nur in der Art des verwendeten Gases gesucht werden, indem der Sauerstoff auf irgendeine, zunächst noch nicht erklärbare Weise vielleicht eine Annäherung an den einatomigen Zustand zeigte.

Die von Herrn K. H. Küster[2]) ausgeführte Wiederholung der $\varkappa$-Bestimmung von reinem elektrolytischem Sauerstoff ergab den mit der Theorie gut übereinstimmenden Wert von $\varkappa_{O_2} = 1{,}402$.

Neben dem normalen Wert fand Küster jedoch zeitweise auch höhere bis zu 1,43;[3]) es war dies namentlich dann der Fall, wenn er Gas, welches längere Zeit über käuflichem Phosphorpentoxyd, das als Trockenmittel diente, gestanden hatte, zu seinen Versuchen benutzte.

Rohlf hatte bei seinen Versuchen frisch bereiteten elektrolytischen Sauerstoff und ebenfalls käufliches P_2O_5 als Trockenmittel angewandt.

Käufliches Phosphorpentoxyd enthält meist geringe von seiner Darstellung herrührende Spuren von Phosphortrioxyd P_4O_6. Da letzteres nach Untersuchungen von R. Schenck und F. Mihr[4]) ionisierend wirkt und da frisch bereitetes elektrolytisches Gas ebenfalls Jonen enthält, so kam Herr Professor Richarz bereits bei den Versuchen von E. Rohlf auf die Vermutung, daß die erhöhten Werte mit einer Jonisation des von Rohlf und Küster verwendeten Sauerstoffgases im Zusammenhang stehen könnten.

Diese auffallenden Beobachtungen gaben Herrn Professor Richarz gleichzeitig Anlaß zu Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit in Gasen, die der Einwirkung von Jonisatoren ausgesetzt sind.

---

[1]) E. Rohlf, Diss. Marburg 1909.
[2]) K. H. Küster, Diss. Marburg 1911.
[3]) Küster a. a. O. S. 39.
[4]) R. Schenck u. Mihr, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1906 (2) 39 S. 1506.

Küster fand bereits in einer Anzahl von Versuchen, bei welchen er trockene Luft der Einwirkung von Röntgenstrahlen unterwarf, ein Steigen des $\varkappa$-Wertes für Luft vom Normalwert 1,4047 [1]) bis zu 1,4558.[2])

Systematisch untersuchte Herr W. Küpper[3]) den Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerel-Strahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf das Verhältnis der spezifischen Wärmen von zweiatomigen Gasen (Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff).

Er fand, daß eine Röntgenbestrahlung bei Luft, Sauerstoff und Stickstoff das Verhältnis $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ bis zu 10% erhöhte und daß auch bei Wasserstoff eine, wenn auch beträchtlich niedrigere Erhöhung eintrat.

Die ultravioletten Strahlen lieferten bei Stickstoff und Wasserstoff ebenfalls einen erhöhten Wert, erniedrigten dagegen den Normalwert bei Sauerstoff und Luft infolge der starken Bildung von Ozon, dessen $\varkappa$-Wert 1,29 [4]) beträgt.

Bei Radiumstrahlen konnte Küpper keine Änderung konstatieren; vermutlich war das ihm zur Verfügung stehende Radiumpräparat zu schwach.

Die durch das elektrische Wechselfeld hervorgerufenen Änderungen bewegten sich innerhalb der Fehlergrenzen.

Im Anschluß an diese Arbeiten stellte mir Herr Professor Dr. Richarz die Aufgabe, den Einfluß der Phosphoremanation auf die Schallgeschwindigkeit in Luft und reinem Sauerstoff zu untersuchen.

Für das Verständnis der vorliegenden Untersuchungen ist es notwendig, unsere jetzigen Kenntnisse über die bei der langsamen Oxydation des Phosphors auftretenden charakteristischen Erscheinungen zunächst kurz zusammenzufassen.

---

[1]) vgl. Everts, Marburger Diss. 1911 S. 30.

[2]) vgl. Küster a. a. O. S. 43.

[3]) W. Küpper, Diss. Marburg 1912; sowie Naturw. Rundschau 27 (1912) S. 253.

[4]) A. Jacobs, Marburger Diss. 1904; F. Richarz, Marburger Sitz.-Ber. 1904 S. 57; Ann. d. Phys. 19 (1906) S. 639.

II. Zusammenfassung der wichtigsten, bisher bekannten Resultate über die elektrische Leitfähigkeit der Phosphoremanation.

Unter gewöhnlichen Bedingungen zeigt die atmosphärische Luft nur außerordentlich geringe Leitfähigkeit. Es ist aber schon seit langem bekannt, daß in der Nähe von etwas feuchtem, sich langsam oxydierendem Phosphor die Luft die Fähigkeit besitzt, positiv und negativ elektrisierte Körper zu entladen.

Dieses von Matteucci [1]) entdeckte Phänomen wurde später von Naccari,[2]) R. v. Helmholtz und F. Richarz [3]) und Bidwell [4]) näher untersucht. Von R. v. Helmholtz und F. Richarz ist zuerst die Wirkung der Phosphorluft auf den Dampfstrahl beobachtet und durch Jonen erklärt worden.

Stufenweise weiter untersucht wurde die Jonisierung durch Phosphor dann von Elster und Geitel,[5]) des Coudres [6]) und Barus,[7]) deren Arbeiten zu dem Ergebnis führten, daß die Elektrizitätsübertragung in Phosphorluft durch Jonen, in ähnlicher Weise wie bei Flammengasen, vor sich gehen müsse. Die beobachtete Leitfähigkeit steht, wie ich hier schon vorgreifend erwähnen will, im engsten Zusammenhang mit dem Oxydationsprozeß; überall da, wo Phosphor sich langsam oxydiert, tritt elektrisches Leitvermögen auf.

Naccari beobachtete bereits ein Verschwinden des Leitvermögens, wenn die Oxydation des Phosphors durch Terpentinöldämpfe verhindert wurde. Dieselbe Wirkung stellten Elster und Geitel bei Leuchtgas fest.

Das wichtigste Resultat der Untersuchungen von Barus, die

---

[1]) Matteucci, Encyclopaedia Britannica 8 (1855) p. 622.

[2]) Naccari, Atti della Science di Torino 25 (1890) p. 252.

[3]) R.v. Helmholtz und F. Richarz, Wiedemanns Ann. 40 (1890) S. 191/92, 202.

[4]) Bidwell, Nature 49 (1893) p. 212.

[5]) Elster und Geitel, Wiedemanns Ann. 39 (1899) S. 324; ferner Phys. Zeitschr. 4 (1903) S. 457.

[6]) des Coudres, Wiedemanns Ann. 62 (1897) S. 144.

[7]) Barus, Experiments with ionised air, Smithonian contributions, Washington 1901.

sonst ziemlich ohne großen Erfolg geblieben sind, ist die Tatsache, daß die Phosphorluftionen sich wesentlich anders verhalten wie die gewöhnlichen, etwa durch Röntgenstrahlen oder ultraviolettes Licht erzeugten Jonen. Seine Versuche ergaben, daß bei Feldstärken, die in gewöhnlichen ionisierten Gasen weitaus genügen, um „Sättigungsstrom“ hervorzurufen (ca. 200 Volt/cm), in Phosphorluft noch immer ein Ansteigen der Stromstärke mit wachsender elektromotorischer Kraft zu beobachten war. Die Untersuchungen von G. C. Schmidt,[1]) der eine Zeitlang die bei der Phosphoroxydation hervorgerufene Leitfähigkeit nur für eine scheinbare hielt, welche von der Konvektion der Elektrizität durch die festen nebelförmigen Oxydationsprodukte herrühre, gaben zu einer ausgedehnten Diskussion zwischen ihm und anderen Forschern, in erster Linie F. Harms,[2]) Anlaß und regten zu einer Reihe von Arbeiten über diesen Gegenstand an.

Die Versuche von Elster und Geitel,[3]) G. C. Schmidt[4]) und Harms[2]) über das Verhalten des Phosphornebels im elektrischen Felde, sowie diejenigen von Harms[2]) über die Beziehungen zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft lieferten Aufschluß über die Natur der Phosphorluftionen.

Nach Harms[5]) hat man unter diesen zwei verschiedene Arten von Ionen anzunehmen, einmal „freie Ionen“, die den gewöhnlichen Gasionen ähnlich sind, und dann noch „trägere Ionen“, die aus den freien durch Anlagerung von Nebel- bezw. Wasserdampfteilchen entstehen können.

Die Beweglichkeit dieser trägen Ionen ist sehr gering; je kleiner aber die Ionenbeweglichkeit ist, desto höhere Feldstärken

---

[1]) G. C. Schmidt, Phys. Zeitschr. 3 (1902) S. 475, 4 (1903) S. 293, 5 (1904) S. 445; Ann. d. Phys. 10 (1903) S. 704; Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 8 (1906 S. 640—679, 8 S. 696 Bem.

[2]) F. Harms, Phys. Zeitschr. 4 (1903) S. 111, 4 (1903) S. 436, 5 (1904) S. 93; Würzburger Habilitationsschr. 1904; Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 1 (1904) S. 291.

[3]) Elster und Geitel a. a. O.

[4]) vgl. Harms, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik (1904) S. 294, sowie G. C. Schmidt a. a. O.

[5]) Harms, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 1 (1904) S. 294.

sind nötig, um in dem ionisierten Gas Sättigungsstrom zu erzeugen.

Durch geeignet gewählte Bedingungen gelang es Bloch [1]) und Harms,[2]) in Phosphorluft „Sättigungsstrom“ zu erzielen.

Bei Harms führte Druckverminderung, wodurch die Ionenbeweglichkeiten vergrößert wurden, zum Ziel; Bloch erreichte es durch scharfes Trocknen der zur Oxydation verwendeten Luft, was darauf hindeutet, daß besonders der Wasserdampf die Phosphorluftionen so träge macht.

Durch den Nachweis des Sättigungsstromes ist eindeutig bewiesen, daß der Elektrizitätstransport bei der Phosphorluft durch Ionen und nicht etwa durch feste Nebelteilchen vermittelt wird, da in diesem Falle ein Sättigungsstrom weder vorauszusehen noch zu erklären wäre.

Was die Zahl der Ionen anbelangt, so fand Bloch [3]) für die Anzahl derselben in einem Kubikzentimeter Werte von der Größenordnung 10^7, also dieselben, die man etwa mit mittelstarken Röntgenstrahlen erhält.

Die mittleren Beweglichkeiten der Phosphorluftionen sind außerordentlich klein gegenüber denjenigen bei gewöhnlichen Gasionen, und zwar sind diejenigen von Anionen und Kationen, wie sämtliche Beobachter übereinstimmend gefunden haben, nicht wesentlich voneinander verschieden. Die Verhältnisse liegen hier nach Harms ähnlich verwickelt wie bei Flammengasen, wo die Beweglichkeit der Ionen mit zunehmendem Abstand von der sie erzeugenden Flamme abnimmt.

Infolge der geringen mittleren Beweglichkeit sind die Molisierungsgeschwindigkeiten auch bedeutend kleiner als bei gewöhnlichen Gasionen.

Harms glaubt aus seinen Untersuchungen den Schluß ziehen zu dürfen, daß nicht der Oxydationsvorgang an sich die Ionen bildende Reaktion sei, sondern die Ionisierung durch einen anderen, mit der Oxydation verbundenen Vorgang bewirkt werde.

---

[1]) Eugène Bloch, Journal de Physique 4 (1905) p. 760—769, 3 (1904) p. 913—927; Compt. rend. 135 (1902) p. 1324, 137 (1903) p. 1040.

[2]) Harms, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 1 (1904) S. 295.

[3]) E. Bloch, Beiblätter 28 S. 738/39.

Die Ansicht, daß bei der die Oxydation begleitenden Lichterscheinung ultraviolette Strahlen auftreten, die ihrerseits sowohl ozonisierend als auch ionisierend wirken, hat sich durch die Versuche von Elster und Geitel,[1]) E. Müller und E. Meyer[2]) sowie R. Schenck und E. Scharff[3]) als nicht richtig erwiesen.

Schenck und Mihr[4]) gelang der Nachweis, daß bei der Oxydation des Phosphors zu P_4O_6 wahrscheinlich keine Ionen entstehen, sondern daß die Leitfähigkeit an die Anwesenheit von sich langsam oxydierenden Phosphortrioxyddämpfen gebunden ist. In allen ihren Versuchen zeigte sich eine auffallende Übereinstimmung in dem Verhalten der Phosphorluft und der sich oxydierenden Phosphortrioxyddämpfe.

Am eigenartigsten am ganzen Reaktionsverlauf sowohl bei Phosphor als auch bei Phosphortrioxyd erscheint das Vorhandensein des sogen. Leuchtdruckes, d. h. desjenigen Druckpunktes, bei dem die Oxydation für uns bemerkbar wird.

Läßt man gewöhnliche Luft bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur über Phosphor streichen, dann erheben sich zunächst leuchtende Wolken, indem der aufsteigende Phosphordampf sich mit dem Luftsauerstoff verbindet; dann entsteht ein starkes Leuchten auf der Phosphoroberfläche.

Eine eigenartige Erscheinung tritt aber ein, wenn man Phosphor in reinen Sauerstoff bringt. Das Leuchten hört bei einer ganz bestimmten Druckgrenze des Sauerstoffs auf, die nur von der Temperatur abhängig ist. Oberhalb dieses Punktes findet keine mit Leuchten verbundene Oxydation mehr statt.

Bei Phosphor ist auch eine obere Oxydationsgrenze vorhanden. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in reinem Sauerstoff ist von Ikeda,[5]) Ewan[6]) und J. Russel,[7]) die maximalen Leuchtdrucke sind von

[1]) Elster und Geitel, Wiedemanns Ann. 39 (1890) S. 321.
[2]) E. Meyer und E. Müller, Verh. d. Deutschen phys. Ges. 6 (1904) S. 334.
[3]) E. Scharff, Über das Leuchten des Phosphors, Diss. Marburg 1907, S. 43.
[4]) F. Mihr, Untersuchungen über Autoxydationen, Marburger Diss. 1905.
[5]) Ikeda, Journ. Coll. Science Imperial University, Japan 6 (1893) p. 43.
[6]) Ewan, Zeitschr. f. phys. Chemie 16 (1895) S. 315.
[7]) Russel, Journ. of the Chemical Soc. Trans. 83 (1903) p. 1263.

Joubert,[1]) Centnerszwer[2]) und E. Scharff[3]) gemessen worden. Beide Druckgrenzen liegen bei gewöhnlicher Temperatur unterhalb einer Atmosphäre.

Die Daten weichen jedoch bei den verschiedenen Forschern[4]) stark voneinander ab, so daß man nicht entscheiden kann, ob der maximale Oxydationsdruck mit der oberen Leuchtgrenze zusammenfällt.

Die Verhältnisse sind hier sehr verwickelt, da geringe Schwankungen in der Wasserdampfkonzentration große Druckdifferenzen hervorbringen können.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[5]) zeigte Centnerszwer, daß die Verdampfung von Phosphor in reinem Sauerstoff sowie in Wasserstoff, Kohlensäure und einigen anderen Fällen vollständig normal verläuft und daß das Daltonsche Gesetz gilt. Weiter fand er, daß diejenigen Gase und Dämpfe, welche die Oxydation des Phosphors verhindern, ohne Einfluß auf seine Verdampfung sind; die hemmenden Katalysatoren rufen keine dauernde Veränderung hervor.

Bei Phosphortrioxyd liegt die obere Leuchtgrenze nach den Messungen von Scharff[6]) bei Zimmertemperatur noch niedriger als bei Phosphor.

Dagegen besteht nach den Beobachtungen von Banthien[7]) bei Phosphortrioxyd bis zu einem Sauerstoffdruck von 3 Atm. aufwärts keine obere Oxydationsgrenze, wenigstens bei Temperaturen über 40° nicht, bei denen die Oxydationsgeschwindigkeit in reinem Sauerstoff erst bequem meßbar wird.

Es zeigte sich weiter, daß die Oxydation bei konstanter Temperatur nicht einfach eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes ist, da es nicht gleichgültig ist, ob man die nötige Ver-

[1]) Joubert, Annal. scient. de l'Ecole Normale sup. 3 (1874) p. 209.

[2]) Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chemie 26 (1898) S. 1.

[3]) E. Scharff, Diss. Marburg 1907; vgl. ferner E. Jungfleisch C. R. 140 1905) S. 444.

[4]) vgl. die Tabelle bei E. Scharff ebenda S. 5.

[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie 85 (1913) S. 99.

[6]) Marburger Diss. 1907.

[7]) H. Banthien, Diss. Marburg 1906 S. 35.

dünnung durch Druckverminderung oder durch Beimischung eines anderen Gases herbeiführt.[1])

Gewisse Gase und Dämpfe hemmen, auch nur in minimalen Quantitäten beigemengt, das Leuchten und die Oxydation, so z. B. Äthylen C_2H_4, H_2S, NH_3, Leuchtgas, Terpentinöl. Dabei verschwindet auch die elektrische Leitfähigkeit. Bei der Einwirkung dieser Gase und Dämpfe auf die fertig gebildete Phosphoremanation bleibt die Leitfähigkeit jedoch ungeschwächt bestehen; nur in zwei Fällen, bei Ozon und Wasserdampf, wird die Oxydation und damit zusammenhängend auch die Leitfähigkeit begünstigt.

Ein Glaswollefilter zwecks Zurückhaltung der festen, bei der langsamen Oxydation gleichzeitig entstehenden Phosphorpentoxydteilchen und eine Jodkaliumlösung zur Zerstörung des entstehenden Ozons beeinträchtigen nach den Untersuchungen von Mihr[2]) die Leitfähigkeit der Emanation nicht wesentlich.

Nach Schenck[3]) und Buck[4]) gibt es drei verschiedene Modifikationen von Phosphor, den gewöhnlichen weißen, den roten kristallisierten und den roten amorphen Phosphor. Der sogen. Handelsphosphor ist ein Gemenge von kristallisiertem roten und amorphem roten Phosphor. Die Reaktionsfähigkeit nimmt vom Handelsphosphor über den hellroten zum weißen zu; demzufolge ist ein entsprechendes Ansteigen der Leitfähigkeit zu beobachten. Der rote amorphe Phosphor oxydiert sich an der Luft nicht oder nur sehr langsam und kann ziemlich hoch erhitzt werden, ohne sich zu entzünden. Infolge seiner größeren Reaktionsfähigkeit sind alle bisher erwähnten Erscheinungen am ausgeprägtesten beim weißen Phosphor; die Leitfähigkeit ist bei seiner Emanation ebenfalls am größten. Dieser Umstand wird es rechtfertigen, wenn ich zu vorliegenden Untersuchungen ausschließlich weißen Phosphor benutzt habe.

Über den Oxydationsmechanismus, mit dem die Quelle für

---

[1]) vgl. Naccari, Elster u. Geitel a. a. O.

[2]) Mihr, Diss. Marburg 1905 S. 48.

[3]) R. Schenck, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 35 (1902) S. 351, 36 (1903) S. 420 u. 979.

[4]) Buck, Diss. Marburg 1904.

die Ionisation in Zusammenhang steht, existieren im wesentlichen zwei Theorien, einmal die von M. Traube[1]) und besonders von Engler und Weißberg[2]) ausgebaute, und dann die van't Hoffsche[3]) Theorie. Eine Erklärung für die Sauerstoffaktivierung bei Autoxydationen ohne die Annahme elektrisch gegensätzlichen Sauerstoffs ist bereits 1879 von F. Hoppe-Seyler[4]) gegeben worden; nach ihm wird der Sauerstoff dadurch aktiv, daß seine Moleküle durch den autoxydablen Körper in Atome gespalten werden, von denen das eine gebunden, das andere im statu nascendi abgegeben wird. Der Unterschied in den beiden vorhin erwähnten Theorien liegt in der Art, wie der Sauerstoff bei der Oxydation in Reaktion tritt.

Näher werde ich darauf am Schlusse der Arbeit bei der Erklärung meiner Resultate einzugehen haben.

[1]) M. Traube, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 26 S. 1474/75.

[2]) Zusammenfassung in C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydationen, Verlag von Vieweg, Braunschweig 1904.

[3]) van't Hoff, Verhandl. der Naturforscherversammlung zu Frankfurt a. M. 1896 2. Teil 1. Hälfte S. 107; Chem.-Ztg. 1896 S. 807; Zeitschr. f. phys. Chemie 16 S. 315, 411 u. 22 S. 34, 23 S. 667; Ber. d. Deutschen chem. Ges. 29 S. 717, 30 S. 1951; van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik. Leipzig 1896 S. 87.

[4]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1878/79, 2, 1; Ber. d. Deutschen chem. Ges. 12 S. 1551.

Spezieller Teil.

III. Allgemeine Betrachtungen über die Schallgeschwindigkeit und ihre Bestimmungsmethoden.

Unter der Annahme, daß der Prozeß der Schallausbreitung von rein adiabatischem Charakter ist, hat Laplace[1]) eine Beziehung theoretisch abgeleitet, wonach die Schallgeschwindigkeit v in einem idealen Gase darstellbar ist durch folgenden Ausdruck:

$$v = \sqrt{\varkappa \cdot \frac{p}{\mu}}. \tag{1}$$

Darin bedeuten $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, p den Druck und μ die Dichte des zu untersuchenden Gases.

Für die experimentelle Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen kommen außer den direkten Methoden, die nur für Luft auf weite Strecken anwendbar sind, in der Hauptsache die indirekten Methoden in Betracht, nach denen alle neueren Untersuchungen auf diesem Gebiete ausschließlich ausgeführt sind.

Bedeuten λ die Wellenlänge, τ die Schwingungsdauer, so ist die Schallgeschwindigkeit v gegeben durch den Bruch:

$$v = \frac{\lambda}{\tau}.$$

Da die Schwingungsdauer gleich dem reziproken Werte der Schwingungszahl ν ist, so läßt sich v auch darstellen in der Form:

$$v = \nu \cdot \lambda. \tag{2}$$

Das ist die Formel, die allen Messungen nach einer der indirekten Methoden zugrunde liegt.

Ist die Schallgeschwindigkeit für Luft bekannt, so sind zur

[1]) Laplace, Mécanique céleste T. V, Ann. de chim. et de phys. T. III 1816

Bestimmung derselben Größe in anderen Gasen absolute Messungen nicht nötig. Es genügt, das Verhältnis zu ermitteln, in welchem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in dem zu untersuchenden Gase zu derjenigen in Luft steht.

Wenn man zwei Gase unter denselben äußeren Bedingungen hat, so folgt für denselben Ton aus (2):

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \tag{3}$$

wo v_1 und v_2 die Schallgeschwindigkeiten, λ_1 und λ_2 die Wellenlängen in beiden Gasen bedeuten.

Die Proportion (3) zeigt, daß die relativen Messungen unabhängig sind von der Schwingungszahl des benutzten Tones; man braucht diese also gar nicht zu kennen, sondern nur die Wellenlängen in beiden Gasen zu ermitteln.

Die Vergleichsmessungen haben noch den weiteren Vorteil, daß bei Verwendung zweier Versuchsröhren von derselben Größe und bei den gleichen äußeren Bedingungen die Korrektionen für den Einfluß der Röhrenwand, der Reibung und der Wärmeleitung, die die Schallgeschwindigkeit verringern, beinahe ganz herausfallen. Für größere Röhrenweiten (etwa von 3—4 cm an) sind diese Fehlerquellen für nicht allzutiefe Töne an und für sich schon praktisch fast zu vernachlässigen.

Bei meinen Untersuchungen handelte es sich darum, die Schallgeschwindigkeiten in über Phosphor gestrichener und in reiner gewöhnlicher Luft unter sonst denselben Bedingungen zu vergleichen, um zu ermitteln, ob im ersteren Falle die Schallgeschwindigkeit sich geändert hatte. Da es sich, wenn überhaupt ein Einfluß vorhanden sein sollte, nur um sehr kleine Änderungen handeln konnte, so war das Hauptaugenmerk auf eine möglichst genaue untereinander übereinstimmende Messung der halben Wellenlängen zu richten. Die Kundtsche Staubfigurenmethode liefert zwar im Mittel eine Genauigkeit bis zu $^1/_{10}$ mm, wie bereits Kundt angibt, jedoch zeigen die Einzelwerte Abweichungen. Dieser Umstand sowie der weitere, daß es sich um die Untersuchung reiner Gase handelte und daher ziemlich gute

Dichtung der Meßröhre verlangt werden mußte, bewog Küster[1]) und Küpper[2]) sowie auch mich, zu einer modifizierten Form der Quinckeschen[3]) Resonanzmethode zu greifen, wie sie im Prinzip von Kalähne[4]) angegeben und im hiesigen Institut[5]) weiter ausgebildet wurde.

Da sich die von Dr. Küpper benutzte Anordnung zur Wellenlängenbestimmung gut bewährt hatte und meine Untersuchungen sich eng an die seinigen anschlossen, so baute ich den akustischen Teil meiner Apparatur ziemlich analog, ohne wesentliche Änderungen vorzunehmen, auf und führte auch mit ihr die definitiven Versuche aus.

IV. Die Versuchsanordnung.

Die vollständige, für die Versuche benutzte Apparatur zerfällt in zwei verschiedene Hauptteile, den akustischen Teil zur Messung der Schallgeschwindigkeit und die Anordnung zur Gasreinigung und zur Erzeugung der Phosphorluft. Die akustische Apparatur setzt sich zusammen aus den Meßröhren, der Schallquelle und der Abhörvorrichtung.

Das Prinzip der benutzten Resonanzmethode ist folgendes:

In einer ziemlich weiten Glasröhre ist ein langes Messingrohr mit einem Mikrophon, das den Querschnitt der Röhre nahezu ausfüllt, verschiebbar angebracht. Vor dem einen Ende der Glasröhre befindet sich ein Telephon, das als Schallquelle dient und die durch Verschieben des Messingstempels samt Mikrophon variierbare Luftsäule in stehende longitudinale Schwingungen versetzt. Die Erregung des Telephons geschieht durch einen Saitenunterbrecher. Die Mikrophonmembran wird je nach ihrer Stellung im Glasrohre stärker oder schwächer zum Mitschwingen gebracht.

---

[1]) Küster a. a. O.

[2]) Küpper a. a. O.

[3]) Quincke, Wiedemanns Ann. 63 (1898) S. 66.

[4]) Kalähne, Heidelberger Hab.-Schrift 1902; Ann. d. Phys. 11 (1903) S. 225; Fürstenau, Diss. Gießen 1908.

[5]) Wenz, Diss. Marburg 1909; Robitzsch, Diss. Marburg 1911; K. H. Küster, Diss. Marburg 1911; W. Küpper, Diss. Marburg 1912.

Das Mikrophon bildet mit einem Element und einem induktiv gekoppelten Telephon zusammen einen Stromkreis. Die Erregung dieses Telephons geschieht in demselben Rhythmus, in welchem die Schallquelle schwingt, so daß sich die Lage der Tonmaxima und -minima im Rohre durch Abhören am Telephon mit großer Genauigkeit ermitteln läßt.

Nach diesen kurzen prinzipiellen Andeutungen will ich etwas näher auf die einzelnen Teile der Apparatur eingehen. Ich beschränke mich dabei auf die Hauptsachen; bezüglich noch weiterer Einzelheiten verweise ich auf die entsprechende Beschreibung in der Arbeit von Dr. Küpper.[1])

1. Die Meßröhren. (Vgl. Fig. 1.)

Voraussetzung für direkte Vergleichsmessungen ist die Gleichheit in den Dimensionen und äußeren Versuchsbedingungen bei beiden Meßröhren. Zu diesem Zwecke waren dieselben

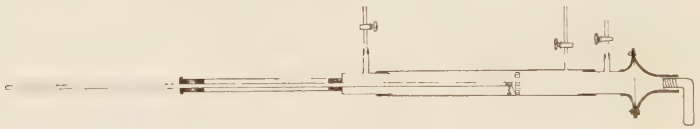


Fig. 1.

möglichst nahe beieinander horizontal auf dem Experimentiertisch aufmontiert. Jede der Röhren hatte eine Länge von etwa 85 cm und eine lichte Weite von 6,30 cm bei einem Millimeter Wandstärke. Bei dieser Weite hat man auf die bereits von Kundt[2]) gefundenen, von Helmholtz[3]) und Kirchhoff[4]) rechnerisch ermittelten Einflüsse der Reibung und Wärmeleitung des Gases in den Röhren keine Rücksicht zu nehmen. Eine feste und möglichst erschütterungsfreie Montierung der Röhren wurde

[1]) W. Küpper a. a. O. S. 31 ff.

[2]) Kundt, Pogg. Ann. 135 (1868) S. 160.

[3]) Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 1 S. 838.

[4]) Kirchhoff, Pogg. Ann. 134 (1868) S. 177; ferner Schneebeli, Pogg. Ann. 136 (1869) S. 296; Webster Low., Wiedemanns Ann. 52 (1894) S. 641; Stevens, Drudes Ann. 7 (1902) S. 285; Niemeyer, Inaug.-Diss. Halle 1902; F. A. Schulze, Ber. d. Naturforscher-Ges., Marburg 1903, S. 59.

dadurch erzielt, daß in beide offenen Enden ziemlich anschließend zwei Messingrohre von je 13 cm Länge mit Asphaltkitt eingekittet wurden. Am einen Ende, wo sich die Gaszuleitung befand, waren die nun etwa 110 cm langen Meßröhren durch ein Präzisionstelephon von 200 Ohm Widerstand, das als Schallerreger diente, verschlossen. Der Abstand zwischen der verzinkten Eisenblechmembran und dem kräftigen Hufeisenmagneten konnte verändert werden, was für die Einstellung von besonderer Wichtigkeit war. Das Telephon war mittels einer trompetenähnlichen Messingkappe auf das die Fortsetzung des Glasrohres bildende Messingrohr geschraubt. Die Abdichtung der Telephonmembran gegen die Messingkappe geschah durch einen Ring aus einem Millimeter dickem Paragummi und durch äußeres Verkitten mit Asphaltkitt.

Der in der Meßröhre verschiebbare, das Mikrophon tragende Stempel war ein glatt poliertes Messingrohr von ca. 1,60 m Länge und 13 mm Weite. Das in eine Messinggabel eingelötete Mikrophon saß auf einem luftdicht den Stempel abschließenden Hartgummipfropfen, durch welchen, gleichfalls luftdicht, die Stromzuführungsdrähte im Stempelrohr nach außen geleitet waren. Durch ein Hartgummirädchen unter dem Mikrophon wurde eine Berührung des letzteren mit der Röhrenwand vermieden, sowie ein möglichst leichtes und geräuschloses Verschieben des Stempels erzielt.

Der Abschluß am anderen Ende der Gesamtröhre geschah durch eine eingeschraubte Messingscheibe mit einer Bohrung, in die ein passendes, 30 cm langes Rohr, durch welches der Stempel hindurchbewegt wurde, eingelötet war. Das von der Versuchsröhre abgewendete Ende dieses Rohres war als Stopfbüchse eingerichtet. Durch Füllung der letzteren mit Hanf, der mit Hahnfett dicht getränkt war und Verschraubung des vorderen Endes konnte ich eine leichte Beweglichkeit des Stempels erzielen, ohne die Dichtung der Meßröhren sehr zu gefährden. Alle Verschraubungen wurden sorgfältig abgedichtet.

Auf diese Weise hielten die Meßröhren genügend dicht, so daß keine Verunreinigung der zu untersuchenden Gase durch hineindiffundierende Außenluft zu befürchten war.

Die Registrierung der Maxima- und Minimastellen im Meßrohre geschah mechanisch. Eine von einem Schlitten geführte, 120 cm lange Eichenholzleiste, auf der ein weißer Kartonstreifen befestigt wurde, war durch einen Messingbügel starr mit dem parallel verlaufenden Schaft des Stempels verbunden und machte dessen Bewegungen genau mit. Durch Anziehen einer senkrecht dazu stehenden federnden Messingschneide erhielt ich an den ausgezeichneten Stellen auf dem Papier scharfe Striche, die eine gute Ausmessung gestatteten.

2. Schallquelle und Abhören.

Eine Hauptbedingung für die Güte der Resonanzmethode und für die Zuverlässigkeit der relativen Messungen ist die absolute Konstanz der Tonhöhe.

Als geeignete Schallquelle erweist sich ein Telephon, dessen Membran durch einen elektromagnetischen Saitenunterbrecher regelmäßig in Schwingungen versetzt wird. Der von Küster, Küpper und mir jeweils mit kleinen Modifikationen benutzte Saitenunterbrecher war den von Pupin [1]) und namentlich von Arons [2]) eingehend beschriebenen Unterbrechern prinzipiell nachgebildet.

Seine Wirkungsweise beruht auf der mechanischen Einwirkung eines magnetischen Feldes auf einen stromdurchflossenen Leiter, die in einer bewegenden Kraft senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes und zur Stromrichtung besteht.

Über zwei auf einem größeren Brett befestigten Holzstegen war eine Stahlsaite, die eine Länge von 13 cm und einen Durchmesser von 0,23 mm hatte, ausgespannt. Ihr eines Ende war fest, das andere dagegen um einen Hebel gewickelt, durch den ihre Spannung in einem ziemlich weiten Bereich verändert werden konnte. Ein in der Mitte der Saite angelöteter Platinstift von 0,25 mm Durchmesser tauchte in ein gläsernes Quecksilber-

[1]) M. J. Pupin, Sill. American. Journ. (3) 45 (1893) p. 325.

[2]) L. Arons, Wiedemanns Ann. 66 (1898) S. 1177, 67 (1899) S. 682; Kalähne, Ann. d. Phys. 11 (1903) S. 235; Fürstenau, Diss. Gießen 1908 S. 12; K. H. Küster a. a. O. S. 25; W. Küpper a. a. O. S. 35.

näpfchen, das mittels einer Schraube gesenkt und gehoben werden konnte, um den richtigen Kontakt herzustellen. Die Saite schwang zwischen den entgegengesetzten Polen zweier Elektromagnete. Letztere und die Saite waren in voneinander getrennte Stromkreise eingeschaltet. Die Elektromagnete wurden mit 4—5 Amp. der Institutsbatterie von 65 Volt Spannung gespeist. Die Saite, in deren Stromkreis außer dem Quecksilbernapf und einem Regulierwiderstand noch die Telephone an den Meßröhren angeschaltet waren, wurde von dem Strom zweier Akkumulatoren durchflossen.

Die Richtung des Stromes mußte so gewählt werden, daß die Saite durch das Magnetfeld nach oben abgelenkt wurde, damit für einen Augenblick Unterbrechung mit dem Quecksilberkontakt vorhanden war.

Der pulsierende Unterbrechergleichstrom wurde, bevor er die Telephone durchfloß, mittels einer Induktionsspule auf Wechselstrom transformiert.

Zur Messung wurden Unterbrechungszahlen von 850—1050 benutzt. Am geeignetsten erwiesen sich solche in der Nähe von 1000, d. i. eine Halbwellenlänge von ca. 17 cm. Bei höheren Tönen außerhalb des angegebenen Bereiches mußte infolge der starken Spannung der Saite die zur Ablenkung nötige Kraft vergrößert und daher die Stromstärke erhöht werden. Dadurch entstand eine ziemlich hohe Erwärmung, welche die Unterhaltung der Schwingungen erschwerte.

Einige Zeit nach dem Einschalten des Stromes erwärmte sich die Saite, die einen hohen spezifischen Widerstand hatte, immer zwar ein wenig, jedoch stellte sich bald ein stationärer Zustand ein, worauf die Tonhöhe für längere Zeit vollständig konstant blieb. Man mußte nur Sorge tragen, daß die Entfernung zwischen Platinstift und Quecksilberoberfläche, die durch geringes Abbrennen und Zerspritzen mit der Zeit etwas wächst, dieselbe blieb.

Die Schwächung des Unterbrecherfunkens durch einen kleinen, zur Funkenstrecke parallel geschalteten Papierkondensator erwies sich als vorteilhaft, indem dadurch eine Verunreinigung des Quecksilbers durch zu rasches oberflächliches Oxydieren ver-

hütet wurde. Über dem Quecksilber befand sich außerdem stets Alkohol.

Durch Aufstellung des Unterbrechers in einem kleinen ziemlich isolierten Raume war für möglichste Temperaturkonstanz und Erschütterungsfreiheit gesorgt.

Unter diesen Bedingungen funktionierte der Unterbrecher zur Zufriedenheit.

Über die Abhörvorrichtung, die ich bereits in der prinzipiellen Erörterung kurz beschrieben habe, brauche ich hier nichts mehr hinzuzufügen. Auf das Abhören selbst aber möchte ich noch etwas eingehen.

Die Messung der halben Wellenlängen, d. i. des Abstandes zwischen zwei Tonmaxima oder auch zwischen zwei Tonminima, geschah mit Hilfe von harmonischen Obertönen.[1]) Die Einstellungen waren am besten, wenn zwischen Tonquelle und Telephon möglichste Resonanz[2]) vorhanden war. Die in dieser Weise vorgenommenen Messungen zeigten meist gute Übereinstimmung, sowohl in derselben Röhre, als auch in beiden Röhren untereinander. Zu manchen Zeiten war jedoch eine Einstellung schwer oder gar nicht möglich, selbst wenn sie einige Stunden zuvor recht gut war und in der Zwischenzeit nichts an der Anordnung geändert wurde.

Die bei einem neuen Einschalten des Unterbrechers in ganz minimaler Weise geänderten Bedingungen gegenüber denjenigen im Gleichgewichtszustande der Saite bei guter Einstellung können nicht die volle Ursache für die verschlechterte Einstellung gewesen sein, denn sonst hätte wenigstens beim Eintreten eines neuen stationären Zustandes die alte Schärfe wieder auftreten müssen, was auch meist der Fall war.

Eine Änderung in der Spannung der Saite ist nach der oben beschriebenen Konstruktion und infolge der angehängten Belastung nicht anzunehmen.

Ich glaube, daß diese Störungen hauptsächlich in Einflüssen

---

[1]) vgl. Kalähne, Ann. d. Phys. 11 S. 235; desgleichen Küster a. a. O. S. 27/28; Küpper a. a. O. S. 30.

[2]) M. Wien, Ann. d. Phys. 36 (1889) S. 834; Küster a. a. O. S. 27.

zu suchen sind, die durch subjektive Momente bedingt sind. So betrachte ich auch im wesentlichen eine weitere Störung, die bei den Vorversuchen eintrat, als eine Ermüdungserscheinung.

Geschah nämlich die Einstellung im Maximum bezw. Minimum und daher auch das Abhören nicht ziemlich rasch, so beobachtete ich eine Verschiebung der ausgezeichneten Stellen nach der einen oder anderen Seite, die manchmal bis zu einem halben Zentimeter anstieg.

Ob dabei noch andere Einflüsse als solche rein subjektiven Charakters mitwirkten, läßt sich schwer entscheiden. Es lassen sich höchstens Vermutungen darüber aussprechen.

Man könnte sich vollkommene Resonanz [1]) infolge maximaler Energieanhäufung als einen sehr labilen Zustand denken, der leicht zufälligen Störungen ausgesetzt ist. Solche übertragen sich dann in verschiedener Weise auf den Grundton und auf den zur Einstellung benutzten Oberton; das Resultat würde Interferenz zwischen den Veränderungen beider Töne und damit zusammenhängend eine Verlegung der ausgezeichneten Stellen sein.

Auf einen weiteren Punkt, der Beachtung verdient, machte mich Herr Professor Dr. F. A. Schulze aufmerksam.

Eine rings am Rande fest eingeklemmte schwingende Membran, wie die Telephonmembran sie darstellt, besitzt ihre maximalen Schwingungsamplituden in der Mitte; nach außen hin nimmt ihre Größe ab, bis sie am Rande zu Null wird. Es wäre denkbar, daß sich diese Abnahme bei ungünstigen Schwingungszuständen, z. B. solchen, die weit von Resonanz entfernt sind, bemerkbar macht, oder daß bei zufälligen Störungen die Schallausbreitung nicht mehr im ganzen Rohrquerschnitt gradlinig erfolgt und Wirbelbildung eintritt.

Vielleicht sind in dieser oder jener Weise manchmal die erwähnten Störungen veranlaßt worden.

Da jedoch bei ziemlich rascher Einstellung dieselben verschwanden und nur noch selten, aber lange nicht so ausgeprägt wie vorher auftraten, so ist wohl der Hauptgrund dafür wahr-

---

[1]) Ich verdanke diesen Hinweis Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. Max Wien, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

scheinlich in einer Ermüdung des Ohres zu suchen, welches bei langsamem Abhören einige Zeit intensiv auf den betreffenden Ton konzentriert sein muß.

Auf Vorschlag von Herrn Professor Richarz versuchte ich mit Hilfe eines Kugelresonators[1]) von bestimmter Frequenzzahl, der zwischen Ohr und Abhörtelephon eingeschaltet wurde, eine verschärfte Abgrenzung der Maxima- und Minimastellen zu erzielen, um so statt der Einstellung mittels Obertöne eine solche direkt mit dem Grundton auszuführen.

Die nach diesem Verfahren versuchten Einstellungen lieferten ziemlich scharf abgegrenzte, ausgezeichnete Stellen und waren ebenfalls zu Messungen brauchbar, jedoch war die Tonintensität außerordentlich gering, so daß die Messungen dadurch erschwert wurden. Die Resultate waren wesentlich dieselben wie bei der Methode der Obertöne. Die geringe Tonstärke lag wohl daran, daß die Spannung der Saite am Unterbrecher nicht mit genügender Feinheit verändert werden konnte und daher meist nicht scharfe Resonanz vorhanden war. Um letztere vollkommen zu erreichen, wäre noch weiter elektrische Abstimmung des Abhörkreises von Vorteil gewesen.

Ich sah daher von weiteren Versuchen nach dieser Richtung hin ab und blieb bei der Einstellung mit Hilfe der Obertöne, ein Verfahren, das sich im übrigen gut bewährte.

Die Resonanzmethode in der hier benutzten Anordnung hat neben ihren großen Vorzügen den einen Nachteil, daß sie subjektiv ist. Es wäre jedenfalls von Vorteil, wenn man statt des Abhörtelephons ein Saitengalvanometer größter Empfindlichkeit benutzen und durch entsprechende Ausschläge die ausgezeichneten Stellen objektiv fixieren würde.

Ich selbst mußte davon absehen, da mir ein solches Instrument nicht zur Verfügung stand.

---

[1]) Gebaut nach den Angaben von M. Wien, Berichte der Deutsch. Phys. Ges. 14 (1912) S. 898.

V. Versuchsplan. Darstellung von Phosphortrioxyd.[1])

Für den Gang der Untersuchungen war mir durch die in Abschnitt II mitgeteilten, bisher bekannten Resultate der Plan gegeben.

Bei der langsamen Oxydation des Phosphors entstehen hauptsächlich festes Phosphorpentoxyd P_2O_5, dampfförmiges Trioxyd P_4O_6 und etwas Ozon.

Die Luftversuche sind in 4 verschiedenen Gruppen angestellt.

Zunächst wurde über gelben Stangenphosphor (bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin), der sich in Stücken von ca. 3 cm Länge in einem weiter unten beschriebenen, geeignet konstruierten Glasrohr befand, bei Zimmertemperatur ein langsamer Strom reiner, etwas feuchter Luft gesaugt. Die Oxydationsprodukte wurden direkt hinterher zurückgehalten bezw. kondensiert. Eine merkliche Weiteroxydation von P_4O_6 wurde dadurch vermieden.

Die zweite Gruppe von Versuchen ist dadurch gewonnen, daß bei derselben Anordnung der Phosphor sich mit einem eben sichtbaren Flämmchen an der Oberfläche langsam oxydierte und den unvollständigen Oxydationsprodukten vor ihrer Beseitigung beim Durchstreichen der mittels eines Wasserbades auf etwas erhöhter Temperatur gehaltenen Leitung noch Gelegenheit zur Weiteroxydation gegeben wurde.

Alsdann stellte ich Versuche mit Phosphortrioxyd an und schließlich solche mit käuflichem Phosphorpentoxyd, das meist mehr oder weniger Spuren von P_4O_6 als Verunreinigung enthält.

Bevor ich näher auf die einzelnen Versuche und deren Resultate eingehe, will ich die Darstellung des in der dritten Gruppe verwendeten Phosphortrioxyds beschreiben.

Sie geschah nach der Methode von Thorpe und Tutton[2]) in der von R. Schenck und seinen Schülern Mihr und Banthien[3])

---

[1]) Ich behalte die alte Bezeichnungsweise bei, der andere Name ist Phosphorsesquioxyd.

[2]) Thorpe u. Tutton, Journ. of the Chem. Soc. 57 (1890) p. 547.

[3]) vgl. H. Banthien, Diss. Marburg 1906 S. 28.

modifizierten Form durch Verbrennung des Phosphors bei unvollständiger Luftzufuhr.

Der vorher soweit als möglich getrocknete gelbe Stangenphosphor wird in Stücken von etwa 3 cm Länge in ein ca. 30 cm langes Hartglasrohr A (vgl. Fig. 2), dessen eines Ende mit der Außenluft kommuniziert, gebracht. Die Form des Rohres verhindert, daß der schmelzende Phosphor wegfließt. Das Verbrennungsrohr ist dicht in ein von einem weiteren Messingmantel umgebenes, $^1/_2$ m langes Messingrohr B eingepaßt, dessen anderes Ende mittels eines gewöhnlichen Korken mit dem ca. 75 cm langen gläsernen Kondenserrohr C von 1 cm lichter Weite verbunden ist. In dem Raum zwischen den beiden Metallmänteln B befindet sich Wasser, das bei der vertikalen Zuflußröhre a eingefüllt wird; das zweite Ansatzrohr b enthält ein Thermometer zur Beobachtung der Temperatur des Wasserbades, das während

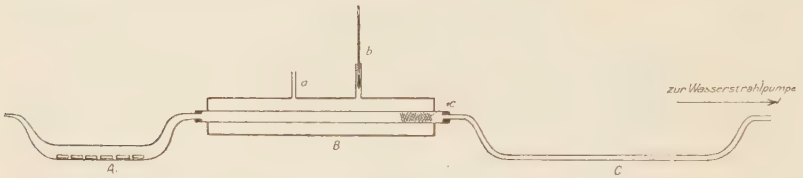


Fig. 2.

der Darstellung auf 50—60° gehalten wird. In das hintere Ende des inneren Messingrohrs ist ein geeignet gepackter Glaswollepfropf c gesteckt.

Das Kondenserrohr ist unter Zwischenschaltung einer leeren und einer z. T. mit Schwefelsäure gefüllten Flasche an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Die H_2SO_4-Flasche dient zur Beobachtung der Geschwindigkeit des über den Phosphor geleiteten Luftstromes. Die richtige Regulierung desselben, der ziemlich stark sein muß, ist Vorbedingung für einen guten Verlauf der Versuche. Das Rohr C befindet sich in Eiswasser. Nach allen Vorbereitungen wird die Wasserstrahlpumpe in Gang gesetzt und der Phosphor im Rohre A entzündet.

Das bei der Oxydation in der Hauptsache entstehende feste P_2O_5 fällt beim Durchstreichen von B größtenteils zu Boden und wird ferner durch den Glaswollepfropf c zurückgehalten. Das

infolge der Verbrennungswärme dampfförmig entstehende und bei der Temperatur von 50° im Messingrohr auch dampfförmig bleibende Trioxyd destilliert langsam nach C über, wo es verdichtet wird. Eiskühlung genügt zur Kondensierung, da die Schmelztemperatur von P_4O_6 bei + 22,4° liegt und der Dampfdruck bei 0° so außerordentlich klein ist, daß kein großer Verlust an gasförmiger Substanz bei der Länge des Kondenserrohres zu befürchten ist.

Falls sich das entstandene Trioxyd bereits am Ende des Phosphorrohres A kondensieren sollte, was häufig vorkommt, kann dieser Übelstand durch ein Warmwasserbad beseitigt werden.

Da das im Kondenserrohr angesammelte Trioxyd manchmal ziemlich stark durch mitgerissenes festes Pentoxyd verunreinigt oder der Glaswollepfropf sehr rasch verstopft war, so ersetzte ich bei späteren Versuchen auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. A. Thiel das Messingdoppelrohr durch einen gläsernen Rundkolben, der ebenfalls in einem Wasserbade stand. Die festen Pentoxydteilchen setzen sich leicht am Boden des Rundkolbens ab, während kleine, noch mitgerissene Mengen wieder durch ein Glaswollefilter c zurückgehalten werden können. Als vorteilhaft erwies es sich, die Temperatur nicht ganz so hoch zu nehmen wie bei der Anordnung mit dem Messingrohr; 40° genügen, sonst oxydiert sich P_4O_6, das meist einige Zeit im Kolben verweilt, bereits zu P_2O_5 weiter.

Der Kolben hatte die in der folgenden Fig. 3 angegebene Form.

Das so dargestellte Trioxyd läßt sich mittels Filtration durch ein gewöhnliches Papierfilter[1]) leicht vollkommen rein erhalten. Die Aufbewahrung der Substanz zur Sicherheit vor Zersetzung bezw. Weiteroxydation geschieht nach dem Vorschlage von Thorpe u. Tutton[2]) in einer dunklen, vorher mit trockenem Kohlendioxyd gefüllten und eingeschliffenen Flasche, die ihrerseits sich wieder in einer durch P_2O_5 getrockneten CO_2-Atmosphäre befindet.

Phosphortrioxyd ist eine weiße, wachsartige kristallinische

---

[1]) s. H. Banthien, Diss. S. 28.

[2]) Thorpe u. Tutton a. a. O. S. 549.

Substanz, die schon durch die Handwärme zu einer klaren, stark verdampfenden Flüssigkeit schmilzt. An der Luft oxydiert es sich langsam zu P_2O_5, oberhalb 70° entzündet es sich unter Bildung von Phosphorpentoxyd.

VI. Die Versuche.

Die zur Untersuchung in den beiden Meßröhren benutzten Gase mußten, damit ein direkter Vergleich zwischen ihren Schallgeschwindigkeiten zulässig ist, vollkommen trocken und rein sein. Eine etwaige Veränderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit im

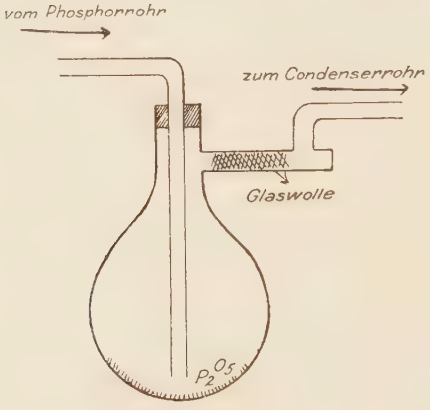
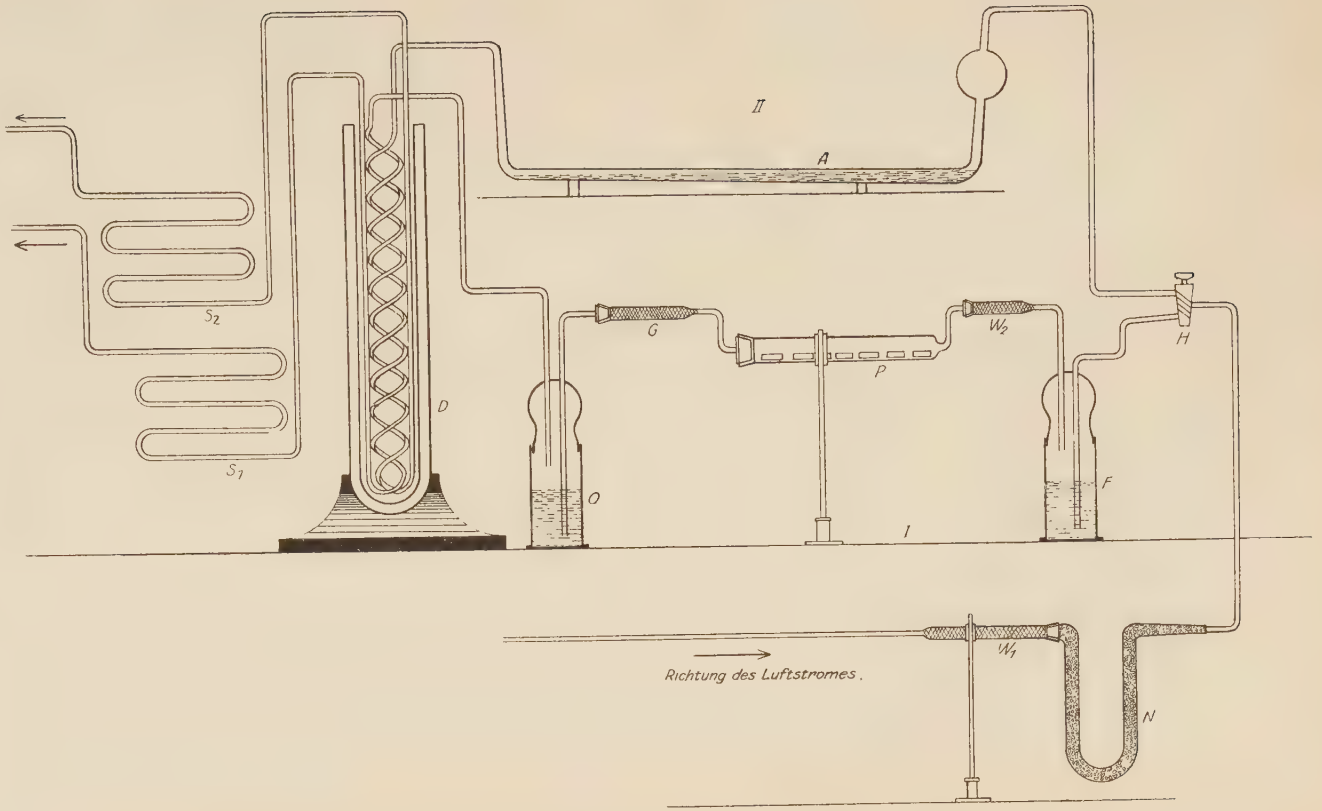


Fig. 3.

Versuchsrohr gestattete dann, auf eine durch den Phosphor in dem Gase verursachte Veränderung Schlüsse zu ziehen.

In dem beifolgenden Schema ist die zur Erzeugung der Phosphoremanation sowie zur Gasreinigung erforderliche Anordnung wiedergegeben (vgl. beiliegendes Blatt).

Die für die Untersuchung bestimmte, mittels einer Wasserstrahlpumpe aus dem Freien entnommene Luft wurde im Wattefilter W_1 von mitgeführten Staubteilchen und im Natronkalk-U-rohr N von Kohlensäure befreit. Bei H befindet sich ein Zweiweghahn, der es gestattete, den angesaugten Luftstrom nacheinander durch die beiden vollständig getrennten Leitungen I und II streichen zu lassen.


II
A
S_2
S_1
D
G
W_2
P
H
O
F
I
W_1
N
Richtung des Luftstromes.

Die Leitung II enthielt ein Pettenkofersches Absorptionsrohr A mit konzentrierter Schwefelsäure; daran schloß sich die eine von zwei ineinander gewickelten Spiralen, welche in dem mittels eines Gemisches von Äther und fester Kohlensäure auf -79^0 gekühlten Dewarschen (Weinholdschen) Gefäß hingen. Die in dieser Leitung vollkommen getrocknete, kohlensäure- und staubfreie Luft gelangte, nachdem sie in dem Schlangenrohr s_2, das mit dem ihm gleichen s_1 in einem Wasserbad von Zimmertemperatur stand, wieder Normaltemperatur angenommen hatte, in die Vergleichsmeßröhre.

Die Leitung I diente zur Erzeugung und Reinigung der Phosphorluft. An den Zweiweghahn H schloß sich eine Waschflasche F mit teilweise verdünnter Schwefelsäure (ca. 65 % H_2SO_4), die einmal als Manometer diente, sodann aber den Zweck hatte, einen von der äußeren Feuchtigkeit unabhängigen, möglichst konstanten Wasserdampfdruck von nicht allzu großer Höhe zu erzeugen.

Ein geringer Feuchtigkeitsgehalt begünstigt hier wie auch in anderen Fällen den langsamen Oxydationsprozeß.

w_2 ist ein kurzes Wattefilter direkt hinter F, um etwa vom Luftstrom mitgerissene Tröpfchen zurückzuhalten. Daran schloß sich das zur Aufnahme des Phosphors dienende eingeschliffene Glasrohr P, das ich in der Folge einfach kurz als „Phosphorrohr“ bezeichnen will. Dasselbe hatte eine Länge von etwa 30 cm und eine ganz analoge Form wie das zur Phosphortrioxyddarstellung dienende Rohr A (vgl. Fig. 2 auf S. 22).

Ein passend gestopftes Glaswollefilter G hielt das bei der Oxydation entstehende P_2O_5 zurück. Die dem Filter folgende Waschflasche O war zum Teil mit einer neutralen Jodkaliumlösung gefüllt, welche das bei der Oxydation sich bildende Ozon zerstören sollte. Der das Absorptionsgefäß verlassende, die Phosphoremanation enthaltende Gasstrom passierte zur vollkommenen Befreiung von P_4O_6 und von Feuchtigkeit die in die Leitung I eingeschaltete Spirale des Dewarschen Gefäßes. Das so gereinigte und getrocknete, über den Phosphor gestrichene Gas (Luft oder Sauerstoff) gelangte, nachdem es im Schlangenrohr S_1 Zimmertemperatur angenommen hatte, in die Versuchs-

meßröhre. In S_1 befand sich am Ende noch ein kleiner Glaswollepfropf zur vollen Sicherheit gegen feste Oxydationsprodukte.

Der zur Gaseinströmung dienende Ansatz war bei der Versuchsröhre, im Gegensatz zur Vergleichsröhre, ungefähr 15 cm vom Ende der Röhre entfernt, um eine Berührung des ionisierten Gases mit dem Messingrohr zu vermeiden.

Vom Schlangenrohr S_2 der Leitung II führte auch eine T-Verbindung zur Meßröhre der Leitung I, die zum Einleiten reiner, trockener, gewöhnlicher Luft diente. Auf diese Weise konnten die beiden Meßröhren einzeln oder auch gleichzeitig gereinigt werden.

Bei sämtlichen Versuchen mußte große Sorgfalt auf Regelmäßigkeit des über den Phosphor gesaugten Gasstroms gelegt werden. Die Geschwindigkeit durfte nur eine sehr geringe sein, damit tatsächlich eine langsame Oxydation des Phosphors vorhanden war und ich andererseits auch auf eine vollkommene Befreiung von den Verunreinigungen rechnen konnte.

Die Kühlung im Dewarschen Gefäß mittels Ätherkohlensäuregemischen war ausreichend, da Phosphortrioxyd bereits bei $+22{,}4^0$, wie schon erwähnt, fest wird. Die von Küpper[1]) angestellten Kontrollversuche über die Brauchbarkeit von Ätherkohlensäuregemischen zur Feuchtigkeitsabsorption haben bei der Messung der halben Wellenlängen keinen Unterschied gegenüber der Kühlung mittels flüssiger Luft ergeben. Ich habe daher von ihrer Verwendung abgesehen.

Bei der ganzen Versuchsanordnung kam neben den wenigen, nicht zu vermeidenden Metallteilen nur Glas zur Verwendung. Gummischläuche mußten einmal wegen ihrer entionisierenden Wirkung, sodann wegen des zerstörenden Einflusses von Ozon auf Gummi vermieden werden. Die Verbindung der einzelnen Glasteile unter sich geschah durch Schliffe, event. unter Einschaltung einer kleinen federnden Glasspirale, die zur Vermeidung von übergroßer Starrheit diente.

Vor jedem Versuche wurde in beiden Meßröhren vollkommene Druckgleichheit hergestellt; die Übereinstimmung konnte an

[1]) vgl. dessen Arbeit S. 42.

einem zu beiden Röhren gleichzeitig führenden Quecksilbermanometer konstatiert werden. Die Versuchsanordnung wurde in der bisher beschriebenen Form für die beiden ersten Gruppen von Luftmessungen benutzt. Bei den anderen Versuchen traten kleine Änderungen ein, auf die ich an den betreffenden Stellen hinweisen werde.

A. Luftmessungen.

Vor Beginn einer definitiven Versuchsreihe wurden beide Meßröhren mit staubfreier, reiner, trockener Luft gesättigt, indem ca. 30 l durch jede derselben strichen.

Nach Einschalten des Saitenunterbrechers stellte ich die erregenden Telephone, event. durch geringe Veränderung des Abstandes zwischen Membran und Magnet, auf einen scharfen, ziemlich hohen Oberton innerhalb der Maxima bezw. der Minima ein und prüfte darauf die Meßröhren auf gegenseitige Übereinstimmung ihrer halben Wellenlängen.

Wenn eine möglichst genaue Gleichheit vorhanden war, dann wurde mit dem Durchleiten der Phosphorluft durch die Versuchsröhre begonnen. Nach 2—3 stündiger Dauer desselben wurden die ersten Messungen gemacht, die dann in Zeiträumen von 1 bis $1^1/_2$ Stunden wiederholt werden konnten.

1. Versuche mit Phosphorluft bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der ersten Reihe von Versuchen, die bei mittleren Zimmertemperaturen ausgeführt wurden, lieferte die langsame Oxydation des Phosphors, wie man leicht erkennen konnte, neben P_2O_5 bei der niederen Temperatur in der Hauptsache Phosphortrioxyd. Während das feste P_2O_5 bei der geringen Geschwindigkeit des Luftstromes im Glaswollefilter G vollständig zurückbehalten wurde, kondensierte sich das Trioxyd zum Teil schon auf dem Wege bis zum Dewarschen Gefäß, wo es vollkommen zurückblieb. Wie die nachstehenden Resultate zeigen, war bei dieser Versuchsgruppe keine merkliche Änderung der halben Wellenlängen, mithin auch der Schallgeschwindigkeit zu konstatieren.

Die Tabellen enthalten die aufeinanderfolgenden halben Wellenlängen in Versuchs- und Vergleichsrohr und in der dritten Kolumne die maximalen prozentischen Änderungen der Wellenlängen.

Tabelle I.[1])

	Halbe Wellenlängen im Versuchsrohr in cm	Halbe Wellenlängen im Vergleichsrohr in cm	λ = Erhöhung in %
1.	16,21	16,20	—
	16,21	16,20	
	16,21	16,20	
	16,22	16,21	
2.	16,30	16,30	—
	16,30	16,30	
	16,30	16,31	
	16,32	16,30	
3.	16,30	16,31	—
	16,30	16,30	
	16,30	16,31	
	16,30	16,31	
4.	19,32	19,30	—
	19,32	19,30	
	19,32	19,30	
5.	17,58	17,58	—
	17,57	17,58	
	17,58	17,58	
	17,59	17,58	

Die halben Wellenlängen im Vergleichsrohr sind Mittelwerte aus zwei Messungen, von denen die eine unmittelbar vor, die andere direkt nach der Messung im Versuchsrohr ausgeführt wurde (vgl. dazu auch S. 45).

Bei der niedrigen Temperatur war dem Trioxyd auf seinem Wege vom Oxydationsherd bis zur Kondensierung nur geringe Gelegenheit zur langsamen Weiteroxydation geboten. Es ent-

[1]) Die in den Tabellen unter 1., 2., 3. usf. verzeichneten, durch kleine Zwischenräume voneinander getrennten Versuchsreihen sind bei verschiedenen Tonhöhen vorgenommen.

stand wahrscheinlich infolgedessen, da nach den Untersuchungen von Schenck u. Mihr die Leitfähigkeit hauptsächlich im Zusammenhang mit der zweiten Oxydationsstufe steht, nur eine minimale Ionisierung des Luftstroms; aus den Versuchen geht hervor, daß eine merkliche Veränderung der Luft gegenüber ihrem Normalzustand nicht eingetreten ist.

Manchmal zeigte sich bei diesen Versuchen bereits ein geringes Ansteigen der halben Wellenlängen, namentlich dann, wenn die Zimmertemperatur etwas höher war und die Autoxydation ein wenig schneller vor sich ging; jedoch lagen die Werte meist noch an der Fehlergrenze.

Wenn, wie ich es anfangs versuchte, keine Flasche mit Jodkaliumlösung zur Ozonzerstörung eingeschaltet wurde, dann war eine deutliche Erniedrigung der meist benutzten halben Wellenlängen von 17 cm Durchschnitt um 0,3—0,4 mm zu konstatieren, was bei der Dreiatomigkeit des Ozons, dessen Verhältnis der spezifischen Wärmen nach der im hiesigen Institut angestellten Untersuchung von A. Jacobs [1]) den Wert 1,29 hat, nicht überrascht.

2. Versuche mit Phosphorluft bei mäßiger Erwärmung.

Bei der zweiten Gruppe von Versuchen oxydierte sich der Phosphor mit einem eben sichtbaren schwachen Flämmchen an der Oberfläche. Das Phosphorrohr wurde dabei zeitweise, namentlich zu Anfang eines Versuches, von einem Wasserbad von 25 bis 30° umgeben; ebenso war während der ganzen Versuchsdauer die Verbindungsleitung zwischen Phosphorrohr und Ozonabsorptionsgefäß samt Glaswollefilter mittels eines Wasserbades Temperaturen von 40 bis 50° ausgesetzt, um entgegen den vorigen Versuchen eine langsame Weiteroxydation des dampfförmig durchstreichenden Phosphortrioxyds zu bewirken. Im übrigen blieb die Versuchsanordnung dieselbe wie vorher.

Bei diesen Versuchen mußte besonders scharf auf Regel-

[1]) A. Jacobs, Diss., Marburg 1904; F. Richarz, Marburger Sitz.-Ber. 1904 S. 57; Ann. d. Phys. 19 (1906) S. 639.

mäßigkeit und geringe Geschwindigkeit des Luftstromes geachtet werden, damit die Oxydation möglichst gleichmäßig und nicht zu heftig verlief.

Die Messungen der durch Abhören am Telephon auf dem Registrierstreifen erhaltenen halben Wellenlängen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

	Halbe Wellenlängen im Versuchsrohr in cm	Halbe Wellenlängen im Vergleichsrohr in cm	λ = Erhöhung in %
1.	17,81 17,81 17,84	17,71 17,70 17,70	0,79
2.	17,70 17,73 17,75 17,75	17,63 17,63 17,63 17,63	0,68
3.	17,30 17,30 17,35 17,35	17,20 17,20 17,20 17,21	0,87
4.	14,26 14,28 14,28 14,29	14,18 14,19 14,20 14,19	0,70
		Mittel 14,19	
5.	20,79 20,81 20,80	20,67 20,65 20,66	0,68
6.	17,55 17,55 17,55 17,56	17,50 17,50 17,50 17,50	0,34
7.	17,40 17,40 17,41 17,41	17,29 17,30 17,30 17,30	0,64
			Mittel 0,67

Anm.: Daß sich keine vollkommene zahlenmäßige Übereinstimmung vorfindet, liegt an der Unregelmäßigkeit des Oxydationsvorganges, den man

nicht genügend in der Gewalt haben kann. Sämtliche Beobachter, welche die Beziehung zwischen Oxydation und Ionisation quantitativ verfolgt haben, geben an, von einem und demselben Phosphorstück niemals völlig übereinstimmende Werte erhalten zu können. Bei der Oxydation — und mag sie noch so langsam erfolgen — entstehen stets kleine Mengen von festem P_2O_5, welches die Oberfläche an einigen Stellen zulegt und dort eine weitere Oxydation verhindert.

Es kann auch vorkommen, daß sich an einer Stelle der Phosphor zufällig etwas stärker oxydiert und hierbei so viel Wärme frei wird, daß eine starke Verdampfung von Phosphor stattfindet. Durch die Oxydation des Dampfes, welche viel leichter erfolgt als diejenige des festen Körpers, wird eine bedeutend höhere Leitfähigkeit der Luft erregt. Nach kurzer Zeit verstopft sich der Oxydationsherd vielleicht wieder, wodurch die Leitfähigkeit abnimmt; dafür entsteht bald darauf an einer anderen Stelle ein neues Zentrum usf.

Die in der dritten Kolumne angegebene maximale prozentische Erhöhung der Wellenlängen ist aus der letzten halben Wellenlänge vor der Einströmungsöffnung des über Phosphor gestrichenen Gases berechnet, da diese fast stets die höchsten Werte zeigt, was leicht erklärlich ist.

Der Unterschied in den Bedingungen bei den beiden Versuchsgruppen mit Phosphor bestand nur darin, daß, wie bereits erwähnt, im zweiten Falle das dampfförmige Trioxyd bei der etwas höheren Temperatur Gelegenheit zur weiteren Oxydation hatte, mit der nach früheren Erörterungen die Leitfähigkeit der Phosphoremanation in engem Zusammenhang steht.

Diesem Umstande dürfte wahrscheinlich auch die Änderung der halben Wellenlängen zuzuschreiben sein. Es wäre jedoch denkbar, daß ein Einfluß in ersterem Falle deshalb nicht vorhanden war, weil dort die Reaktion infolge der niedrigen Temperatur eine schwächere gewesen ist.

Daß bei Temperaturerhöhung die Reaktionsfähigkeit etwas steigt, ist natürlich; ob jedoch der ganze Einfluß darauf zurückzuführen ist, oder ob er hauptsächlich in der oben angedeuteten Weise zu erklären war, konnte zunächst noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Daß die Wirkung nicht momentan, sondern allmählich abklang, zeigte sich bei Nachmessungen, die kurze Zeit (ca. 5 Minuten)

nach den ersten angestellt wurden; der normale Wert war dann stets noch nicht zurückgekehrt.

3. Versuche mit reinem Phosphortrioxyd P_4O_6.

Um weiteren Aufschluß zu erhalten, stellte ich Versuche an mit reinem Phosphortrioxyd, dessen Darstellungsweise auf S. 22 ff. beschrieben ist. Diese scheinen darauf hinzudeuten, daß die Wellenlängenänderung höchstwahrscheinlich an die Anwesenheit von in langsamer Oxydation begriffenen P_4O_6-Dämpfen geknüpft ist, da die Resultate qualitativ und quantitativ denen der vorigen Gruppe analog sind.

Statt des Phosphorrohres wurde bei diesen Versuchen ein eingeschliffener Erlenmeyer-Kolben (von 150 ccm Inhalt) benutzt, der so in die Apparatur eingesetzt war, daß er jederzeit bequem herausgenommen werden und neue Substanz aufnehmen konnte. Es wurden 6—8 ccm P_4O_6 in flüssigem Zustande hineingebracht. Der Kolben befand sich in einem Wasserbade, das auf Temperaturen um 45° gehalten wurde.

Die Jodkaliumflasche konnte hierbei ausgeschaltet werden, da übereinstimmend nach den Arbeiten sowohl von Thorpe und Tutton[1]) als auch von Schenck u. Mihr[2]) bei der Oxydation des P_4O_6 zu P_2O_5 kein Ozon entsteht. Zur Vermeidung ausgedehnter Nebenreaktionen zwischen Phosphortrioxyd- und Wasserdampf wurde diesmal in F konzentriertere H_2SO_4 angewandt. An der übrigen Anordnung wurden keine Veränderungen vorgenommen; das Glaswollefilter behielt ebenfalls seine Temperatur, wie in Gruppe 2, bei. Die Geschwindigkeit des Luftstromes war wieder dieselbe wie früher. Zu- und Ableitungsröhren am Erlenmeyer-Kolben waren im Durchmesser etwas enger genommen, wie die übrige Leitung. Das hatte den Zweck, die Luft samt Trioxyddämpfen ziemlich stark durcheinander zu wirbeln und letztere bereits im Kolben möglichst zur Oxydation vorzubereiten.

---

[1]) vgl. Thorpe u. Tutton a. a. O.

[2]) Mihr, Diss. S. 50.

Die Versuche über den Einfluß des reinen Phosphortrioxyds führten zu folgendem Ergebnis:

Tabelle III.

	Halbe Wellenlängen im Versuchsrohr in cm	Halbe Wellenlängen im Vergleichsrohr in cm	λ = Erhöhung in %
1.	17,45	17,40	
	17,50	17,40	0,69
	17,50	17,40	
	17,52	17,40	
2.	18,99	18,90	
	18,99	18,91	0,79
	19,03	18,90	
	19,05	18,89	
		Mittel 18,90	
3.	16,44	16,35	
	16,45	16,35	0,61
	16,45	16,35	
	16,45	16,35	
4.	17,10	17,00	
	17,10	17,00	0,82
	17,12	17,00	
	17,14	17,00	
5.	17,76	17,70	
	17,76	17,69	0,57
	17,76	17,71	
	17,80	17,70	
6.	20,45	20,34	
	20,45	20,35	0,74
	20,50	20,35	
			Mittel 0,70

Während die Extremwerte der Wellenlängenänderungen hier 0,57 und 0,82 % betragen, bewegen sich die Erhöhungen in Tabelle II zwischen 0,34 und 0,87 %. An den Wellenlängenänderungen ist mithin in diesem Falle gegenüber denjenigen in Tabelle II eine etwas größere Regelmäßigkeit wahrzunehmen, was ebenfalls dafür zu sprechen scheint, daß der Einfluß vom dampfförmigen Trioxyd herrührt.

Was das zeitliche Abklingen der Wirkung anbelangt, so zeigte sich auch jetzt bei Phosphortrioxyd bei einem Versuche kurze Zeit nach der ersten Messung, wenn eine zweite gemacht wurde, bis zu welcher immer etwa 5 Minuten verstrichen, noch eine nahezu halb so große durchschnittliche Erhöhung und zwar so, daß die Änderungen sich infolge des Hin- und Herbewegens des Stempels bei der vorangegangenen Messung jetzt gleichmäßiger auf das ganze Rohr verteilten. Auch hier haben wir es also nicht mit einem momentan, sondern einem stetig abklingenden Vorgang zu tun.

4. Versuche mit käuflichem Phosphorpentoxyd.

Ich ging nun zur Untersuchung von käuflichem Phosphorpentoxyd (bezogen von Kahlbaum) über, das meist mehr oder weniger durch Spuren von P_4O_6, die von seiner Darstellungsweise herrühren, verunreinigt ist. Äußerlich läßt sich diese Verunreinigung an der geringen Gelbfärbung erkennen, die man manchmal an längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetztem Pulver beobachten kann; es ist dies eine Eigenschaft, die dem P_4O_6 anhaftet.

Küster hatte bei Benutzung von P_2O_5 als Trockenmittel zeitweise eine Erhöhung des $\varkappa$-Wertes von Sauerstoff bis zu 1,43 erhalten, namentlich wenn er solches Gas untersuchte, welches nachts über Pentoxyd gestanden hatte. Statt Sauerstoff benutzte ich in dieser Versuchsreihe Luft. Die Versuchsanordnung konnte jetzt erheblich vereinfacht werden, indem die Luft nach dem Zweiweghahn H durch das Rohr mit P_2O_5 und dann direkt in die Versuchsmeßröhre strömte. Das Pentoxydrohr war etwas länger als das Phosphorrohr, hatte im übrigen aber dieselbe Form und Weite; es war zu $^2/_3$ seines Volumens mit P_2O_5 gefüllt.

Ein Teil der Versuche ist mit Luft ausgeführt, die einfach in langsamem Strome über das Pulver gestrichen war, bei der Mehrzahl hatte die Luft über Nacht und teilweise noch länger gestanden. Einige Ergebnisse sind nachstehend mitgeteilt:

Tabelle IV.

	Halbe Wellenlängen im Versuchsrohr in cm	Halbe Wellenlängen im Vergleichsrohr in cm	λ = Erhöhung in %
1.	17,31	17,30	—
	17,31	17,30	
	17,31	17,31	
	17,31	17,30	
2.	17,64	17,66	—
	17,66	17,66	
	17,67	17,66	
	17,66	17,65	
	Mittel 17,658		
3.	17,61	17,61	—
	17,61	17,61	
	17,62	17,61	
	17,61	17,61	
4.	17,45	17,44	—
	17,45	17,45	
	17,45	17,45	
	17,45	17,45	
5.	19,31	19,30	—
	19,30	19,30	
	19,31	19,31	

Bei allen diesen Versuchen zeigte sich keine Einwirkung, gleichgültig, wie die Luft behandelt war. Die Übereinstimmung in beiden Röhren ist dieselbe wie bei den Vorversuchen, als sich in jeder derselben reine Luft befand. Das Einschalten einer Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 nach dem Zweiweghahn H zwecks Vortrocknung der Luft beeinflußte das Resultat nicht.

Würde sich bei den Versuchen mit meinem P_2O_5 ein Einfluß gezeigt haben, dann hätte ich noch vollständig gereinigte Substanz der Untersuchung unterzogen.

Auf die Küsterschen Beobachtungen werde ich auf S. 41 zurückkommen. Damit schloß ich die Luftversuche ab und ging zu denen mit reinem Sauerstoff über.

B. Sauerstoffversuche.

Bezüglich der Sauerstoffdarstellung hielt ich mich ganz an diejenige von Rohlf,[1]) Küster[2]) und Küpper,[3]) da ich eine Wiederholung der Küsterschen Versuche mit Pentoxyd im Auge hatte.

Die Darstellung geschah durch Elektrolyse von 30 %iger Schwefelsäure mittels Platinelektroden; bei dieser Konzentration besitzt die Schwefelsäure das Maximum der Leitfähigkeit.[4])

Anm.: Die Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure zog ich derjenigen von Natronlauge mit Nickelelektroden vor, weil nach den Erfahrungen von Dr. W. Bieber[5]) und Herrn C. Leibfried im hiesigen Institut geringe Mengen von mitgerissener Natronlauge sich äußerst schwer beseitigen lassen.

Der zylindrische Zersetzungsapparat,[6]) der eine Höhe von 40 cm und 14 cm Durchmesser hatte, war bis etwa 5 cm unter den oberen Rand mit Säure gefüllt und durch einen paraffinierten Eichenholzdeckel verschlossen. Letzterer besaß außer einer Einfüllöffnung, die gleichzeitig zum Eintauchen eines Thermometers diente, noch zwei weitere Bohrungen, in die je eine $1^1/_2$ cm weite Glasröhre eingekittet war, welche sich beide direkt unter dem Deckel zu 5 cm weiten zylindrischen Röhren erweiterten und so bis ca. 3 cm vom Boden entfernt in die Säure tauchten. In ihnen hingen an starken Platindrähten die zylindrisch gerollten Platinblechelektroden, die Anode ziemlich tief unten, die Kathode möglichst hoch, damit der nicht benutzte Wasserstoff leicht ausströmen konnte. Bei der tiefen Anordnung der Anode konnte die Säure im Sauerstoffschenkel ziemlich weit heruntergedrückt werden und das Gas den zum Durchströmen der ganzen Versuchsanordnung nötigen Überdruck erlangen. Die Aufhänge- und zugleich Stromzuleitungsdrähte für die Elektroden waren ca. 10 cm über dem Verschlußdeckel eingegipst und außerdem mit Asphalt- und Quecksilberabdichtung versehen. Die einige Zentimeter hohen

[1]) vgl. Rohlf a. a. O. S. 39.

[2]) Küster a. a. O. S. 18.

[3]) W. Küpper a. a. O. S. 47; vgl. auch die dortige schematische Zeichnung.

[4]) s. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, Vieweg Braunschweig 1905, S. 44; F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik 10. Aufl. S. 638.

[5]) vgl. W. Bieber, Marburger Diss. 1911, S. 29.

[6]) vgl. die schematische Zeichnung bei Küpper S. 47.

Quecksilbersäulen boten dem inneren Überdruck das nötige Gegengewicht. Die unmittelbar unter den Gipsstellen angeblasenen seitlichen, mit Hähnen und Schliffen versehenen Ansatzröhren gewährten dem Gas den Austritt. Die Größe der Elektroden war so gewählt, daß bei einer Stromstärke von 8 bis 10 Amp. die Stromdichte auf 1 qcm Oberfläche im Höchstfalle $^1/_{10}$ Amp. betrug.

Ich entwickelte durchschnittlich mit 5—6 Amp. und hatte den Apparat bei guter Eiskühlung meist 12 Stunden ohne Unterbrechung in Betrieb.

Der so dargestellte Sauerstoff wurde in einem Natronkalkrohr von den mitgerissenen Schwefelsäure- und Überschwefelsäuretröpfchen[1]) und beim Durchstreichen eines hellrot glühenden, mit granuliertem Kupferoxyd gefüllten Kupferrohres von 4 mm Wandstärke, von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und etwa mitgeführtem Wasserstoff befreit. Ein langes Pettenkofersches Absorptionsrohr mit konzentrierter H_2SO_4, sowie eine daran anschließende, im Dewarschen Gefäß gekühlte Glasspirale besorgten die Trocknung des Gases, das dann durch die Meßröhren geleitet werden konnte.

Eine Zweigleitung führte zur Waschflasche F, an die sich die früher auf S. 25 beschriebene Leitung I anschloß. Die Apparatur für die Sauerstoffdarstellung und -reinigung bestand ebenfalls nur aus Glas und Metall, wobei Glas mit Glas durch Schliffe verbunden und Metall gegen Glas mittels Siegellack abgedichtet war.

Nachdem durch jede der beiden Meßröhren 30—35 l reiner Sauerstoff geleitet worden waren und, nach dem Einfüllen von Phosphor, auch aus der Leitung I die Luft verdrängt war, begann ich die der Gruppe 1 bei Luft analogen Versuche mit Sauerstoff.

---

[1]) Über die bei der Elektrolyse von verdünnter H_2SO_4 entstehenden Nebenprodukte vgl. F. Richarz, Inaug.-Diss., Berlin 1884, Ann. d. Phys. 24 (1885) S. 183; ferner F. Richarz u. C. Lonnes, Zeitschr. f. phys. Chem. 20 (1896) S. 145ff.; F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 37 (1903) S. 75; desgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 78 (1912) S. 269. (Zweite Abwehr an Herrn Bornemann.)

Versuche mit Phosphor.

In der Literaturübersicht zu Anfang dieser Arbeit wurde bei Phosphor auf das Vorhandensein des eigentümlichen, in Gegenwart von reinem Sauerstoff existierenden maximalen Leucht- und Oxydationsdruckes hingewiesen.

Da diese Druckpunkte nach den Resultaten fast sämtlicher Beobachter bei gewöhnlicher Temperatur unterhalb einer Atmosphäre liegen, so war schon von vornherein zu erwarten, daß sich hierbei höchstwahrscheinlich kein Einfluß zeigen würde, zumal ein solcher in diesem Falle auch bei Luft nicht vorhanden war.

Der Gang der Versuche war der analoge wie bei Luft. Mit steigender Sauerstoffkonzentration nahm das Leuchten des Phosphors, das im verdunkelten Zimmer jederzeit gut beobachtet werden konnte, immer mehr ab, die Oxydation ging beständig zurück, um schließlich annähernd vollständig aufzuhören.

Eine Änderung der halben Wellenlängen war nicht zu konstatieren, wie aus den folgenden Resultaten hervorgeht.

Tabelle V.

	Halbe Wellenlängen im Versuchsrohr in cm	Halbe Wellenlängen im Vergleichsrohr in cm	λ = Erhöhung in %
1.	18,95	18,96	
	18,96	18,95	—
	18,95	18,95	
2.	17,25	17,24	
	17,25	17,25	
	17,25	17,25	—
	17,25	17,25	
3.	17,63	17,62	
	17,62	17,62	
	17,61	17,63	—
	17,63	17,62	
4.	17,10	17,09	
	17,11	17,10	
	17,10	17,10	—
	17,09	17,10	

Versuche mit Phosphortrioxyd.

Bei den Versuchen mit reinem Trioxyd wurde der durch das Pettenkofersche Rohr ziemlich vorgetrocknete Sauerstoff von hier direkt durch den Erlenmeyer-Kolben geleitet. Genau wie bei den entsprechenden Luftversuchen kam hier zur Vermeidung von ausgedehnten Nebenreaktionen mit Wasserdampf nur Oxydation in ziemlich trockenem Sauerstoff in Frage. Die Temperatur des Erlenmeyer-Kolbens betrug 40—45°, da nach den Angaben von Banthien[1]) Temperaturen von 40° den günstigen Reaktionsverlauf liefern.

Analog wie bei den Luftversuchen war das Glaswollefilter samt Verbindungsleitung von einem Wasserbad von 45 bis 50° umgeben. Während der Sättigung der Leitung mit Sauerstoff wurde das Trioxyd in Kältemischung gekühlt, um eine Oxydation vor Beginn der Versuche zu vermeiden.

Im übrigen blieb die Anordnung und der Gang der Versuche derselbe wie sonst. Die Resultate folgen nachstehend.

Tabelle VI.

	Halbe Wellenlängen im Versuchsrohr in cm	Halbe Wellenlängen im Vergleichsrohr in cm	λ = Erhöhung in %
1.	17,50	17,50	—
	17,52	17,49	
	17,51	17,50	
	17,52	17,51	
2.	16,01	16,00	—
	16,00	16,00	
	16,02	16,01	
	16,02	16,00	
3.	16,20	16,20	—
	16,21	16,19	
	16,21	16,20	
	16,22	16,20	

[1]) vgl. H. Banthien, Diss. Marburg 1906 S. 32.

	Halbe Wellenlängen im		λ = Erhöhung
	Versuchsrohr in cm	Vergleichsrohr in cm	in %
4.	16,82	16,82	—
	16,84	16,81	
	16,84	16,82	
	16,85	16,82	
5.	17,42	17,41	—
	17,40	17,40	
	17,42	17,40	
	17,43	17,41	

Es muß zunächst hervorgehoben werden, daß, wie bereits bekannt, die Oxydierbarkeit des Trioxyds in reinem Sauerstoff eine relativ geringe ist, und daß bei diesen Versuchen der Reaktionsverlauf träge war gegenüber demjenigen bei Luft. Der Vorgang verlief, wie es dem niedrigen Leuchtdruck entsprechend nicht anders zu erwarten war, vollständig ohne Leuchterscheinung.

Eine wesentliche Beeinflussung der Wellenlängen ist nicht eingetreten, wenigstens liegen die Änderungen innerhalb, höchstens gerade an der Fehlergrenze. Dies scheint mit der Trägheit der Reaktion in Zusammenhang zu stehen.

Versuche mit käuflichem P_2O_5.

Zum Schlusse untersuchte ich auch hier das käufliche P_2O_5, bei welchem Küster unter diesen Bedingungen zu manchen Zeiten ein Ansteigen von $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ beobachtet hatte.

Der vom Pettenkoferschen Rohr kommende langsame Sauerstoffstrom wurde wieder analog, wie auf S. 34, durch das Pentoxydrohr und dann unmittelbar in die Versuchsröhre geleitet. Zur Untersuchung gelangte auch hier in der Hauptsache solches Gas, welches längere Zeit über Pentoxyd gestanden hatte.

Die Ergebnisse sind von vier Versuchen in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

	Halbe Wellenlängen im Versuchsrohr in cm	Halbe Wellenlängen im Vergleichsrohr in cm	λ = Erhöhung in %
1.	18,90	18,90	—
	18,89	18,90	
	18,90	18,91	
2.	17,20	17,20	—
	17,20	17,20	
	17,20	17,20	
	17,21	17,20	
3.	17,30	17,32	—
	17,30	17,30	
	17,31	17,30	
	17,30	17,29	
4.	16,14	16,16	—
	16,15	16,15	
	16,15	16,14	
	16,15	16,15	

Eine Änderung der erhaltenen Wellenlängen blieb hier gleichfalls aus. Dieses Resultat braucht, wie es zunächst scheint, trotzdem keinen Widerspruch gegenüber den Küsterschen Beobachtungen darzustellen. Die zu verschiedenen Zeiten in der Fabrik dargestellten Präparate von P_2O_5 können mehr oder weniger stark verunreinigt sein. Bei starker Verunreinigung kann in der langen Zeit, während welcher das Sauerstoffgas bei Küster über P_2O_5 gestanden hatte, infolge allmählicher langsamer Oxydation der Druck in der abgesperrten Leitung gesunken und die Reaktion bei dem verminderten Drucke in anderer, vielleicht intensiverer Weise, verlaufen sein. Außerdem kann die lange Berührung des Gases mit dem stark verunreinigten Pentoxyd zur Verschärfung der Wirkung beigetragen haben.

In dieser Weise wären vielleicht die Küsterschen Beobachtungen zu erklären.

VII. Leitfähigkeitsmessungen.

Zur Entscheidung der Frage, ob die beobachteten Änderungen der Schallgeschwindigkeit mit der Ionisation der Phosphoremanation in Zusammenhang stehen, wurden noch einige Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Es könnte die Vermutung entstehen, daß auf dem immerhin beträchtlichen Wege bis zum Meßrohre die Phosphorluft ihre Leitfähigkeit zum größten Teil verloren hätte.

Dagegen spricht die Tatsache, daß die Molisierungsgeschwindigkeit der Phosphorluftionen eine viel kleinere ist als bei gewöhnlichen Gasionen. Die Beobachtungen zeigen, daß noch 10 Minuten und länger, nachdem das ionisierende Phosphorstück aus dem Untersuchungsraum entfernt war, die erhöhte Leitfähigkeit der Luft nachgewiesen werden konnte.[1])

Ich führte die Leitfähigkeitsmessungen mit der von Küpper benutzten Anordnung[2]) in ähnlicher Weise aus, um gleichzeitig den Unterschied mit dessen Resultaten, die er bei anderen Ionisatoren erhalten hatte, erkennen zu können.

In einer den Meßröhren ähnlichen Röhre waren in der Mitte derselben zwei rechteckige Messingplatten von 35 und 55 mm Seitenlängen und $^1/_2$ mm Dicke parallel zueinander in einem Abstande von 25 mm gut isoliert eingebaut. Die eine der beiden Kondensatorplatten war mit einem gewöhnlichen Braunschen Elektrometer und einer Leidener Flaschenbatterie von ca. 5000 cm Kapazität leitend verbunden, während die andere geerdet war.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß stets auf ein Potential von 3000 Volt aufgeladen und dann mittels einer Stechuhr die Zeit bestimmt wurde, innerhalb welcher das Elektrometer einen bestimmten Spannungsabfall zeigte, und zwar einmal beim Durchleiten reiner, trockner, staubfreier Luft und hinterher beim Durchleiten von Luft, die über Phosphor bezw. dessen Oxyde gestrichen war.

Die Anordnung zur Erzeugung und Reinigung der ionisierten

[1]) s. F. Harms, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik 1 (1904) S. 298.
[2]) vgl. Küpper a. a. O. S. 58.

Luft war dieselbe wie bei den Hauptversuchen. Die Schlangenrohre S_1 und S_2 wurden statt an die Meßröhren jetzt an das Kondensatorrohr angeschlossen.

Die Isolationen sind zu verschiedenen Zeiten sehr verschieden gewesen und daher in jedem einzelnen Falle angegeben.

Da die Zeiten für einen Spannungsabfall um 2000 Volt, wie ihn Küpper immer benutzte, meist sehr groß waren, so wurden vielfach diejenigen für einen Abfall um 1500 oder 1000 Volt gemessen. Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VIII.

	Vorzeichen der Ladung	Größe des Spannungsabfalles	Abfallzeit für normale reine Luft		Abfallzeit für die ionisierte Luft	
			Min.	Sek.	Min.	Sek.
Phosphorluft bei mittlerer Zimmertemperatur (1. Gruppe, vgl. S. 27)	+	2000 Volt	47	50	43	52
	—	2000 „	47	43	44	00
	—	2000 „	66	30	66	07
	+	1500 „	36	55	34	40
Phosphorluft bei etwas erhöhter Temperatur (2. Gruppe, vgl. S. 29)	+	2000 „	74	30	64	00
	+	1500 „	37	15	27	00
	+	1500 „	37	15	26	45
Phosphortrioxyd (3. Gruppe, vgl. S. 32)	+	1000 „	33	55	28	20
	+	1000 „	27	50	20	30
Käufliches Phosphorpentoxyd (4. Gruppe, vgl. S. 34)	—	2000 „	53	35	54	40
	+	1000 „	19	30	19	30
	—	1000 „	29	55	29	40

Wenn die Versuche infolge der langen Beobachtungszeiten auch kleine Unregelmäßigkeiten zeigen, so geht doch zunächst aus ihnen hervor, daß in den beiden Fällen (2 und 3), wo sich die halben Wellenlängen änderten, tatsächlich ein relativ größerer, durch die Ionisation bedingter Abfall am Elektrometer eintrat. Auffallend ist der geringe Unterschied in den Abfallzeiten bei normaler und ionisierter Luft, namentlich wenn man daneben die von Küpper [1]) mit demselben Kondensator gemessenen Werte für

[1]) Küpper a. a. O. S. 50.

andere Ionisatoren, z. B. Röntgenstrahlen, wo der Unterschied besonders groß ist, betrachtet.

Ein solcher Vergleich ist jedoch direkt nicht zulässig, da dort z. B. das Röntgenrohr mit der Hauptstrahlungszone in geringer Entfernung unmittelbar über den Kondensatorplatten sich befand und die Ionen in konzentrierter Form zwischen denselben erzeugte, während in unserem Falle der Ionisationsherd weit entfernt war und immer nur die mit dem langsamen Luftstrom fortgerissenen Ionen teilweise zur Entladung kommen konnten.

Der andere Unterschied liegt in der vollkommenen Verschiedenheit der Phosphorluftionen und der gewöhnlichen Gasionen. Die Phosphorluftionen sind Molionen von äußerst geringer Beweglichkeit. Während bei gewöhnlichen Gasionen die Beweglichkeit für ein Gefälle von 1 Volt cm etwa 1 cm sec beträgt, fand Harms [1]) bei Phosphorluftionen je nach ihrem Alter Werte zwischen 0,015 cm sec und 0,0006 cm sec, während Bloch [2]) sogar nur den Wert 0,0003 cm sec angibt. Selbst bei gleicher Anzahl in der Volumeinheit wird die Wirkung beider Ionenarten auf das Elektrometer sehr verschieden sein.

Jedenfalls ist eine meßbare Leitfähigkeit der untersuchten Luft in zwei Fällen vorhanden. Inwieweit diese bei der Erklärung der Resultate in Betracht kommt, werden wir sehen.

VIII. Diskussion der Resultate.

1. Fehlerquellen.

Bei der Ermittlung der Maxima- und Minimastellen nach der besprochenen Methode werden infolge kleiner subjektiver Täuschungen gewisse Einstellungsfehler sich nicht vermeiden lassen. Durch Benutzung der Obertöne (vgl. Küster a. a. O. S. 28; Küpper S. 30 und diese Arbeit S. 18) innerhalb der stets noch etwas ausgedehnten Maxima und Minima konnten sie auf einen möglichst kleinen Wert herabgedrückt werden, wie aus der guten

[1]) Harms, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik 1 (1904) S. 296.

[2]) vgl. Harms, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik 1 (1904) S. 296; Bloch, Journ. de Physique 3 (1904) p. 913–927.

Übereinstimmung der Einzelwerte im Vergleichsrohr hervorgeht, für welche die Abweichungen vom Mittelwert höchstens $\pm$ 0,2 mm betrugen.

Ablesefehler können mit der verwandten Registriermethode wohl kaum in Betracht kommen, da die halben Wellenlängen auf dem Kartonstreifen nach jedem Versuche genau ausgemessen bezw. nachgeprüft werden konnten.

Daß nach Eintritt eines stationären Zustandes beim Saitenunterbrecher die Tonhöhe dieselbe blieb, hatte Küpper bereits durch Zählen der Schwebungen[1]) mit einer Stimmgabel festgestellt. Ich wies diese Konstanz bei jedem Versuche dadurch nach, daß ich die Wellenlängenmessungen im Kontrollrohr doppelt vornahm, und zwar unmittelbar vor und nach denjenigen im Versuchsrohr.

Die Drucke wurden in beiden Röhren vor jedem Versuche genau ausgeglichen.

Druckunterschiede können unter normalen Bedingungen bei konstanter Temperatur, wie sie in beiden Meßröhren vorhanden war, für die Schallgeschwindigkeit gar nicht in Betracht kommen; mit dem Drucke ändert sich gleichzeitig entsprechend auch die Dichte des Gases, und der Quotient, der in der Laplaceschen Formel für die Schallgeschwindigkeit $v = \sqrt{\varkappa \cdot \frac{p}{\mu}}$ auftritt, ist nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetze bei derselben absoluten Temperatur eine Konstante.

Daß unkondensiertes P_4O_6 das Dewarsche Gefäß verlassen haben sollte, ist bei der Lage seines Schmelzpunktes nicht anzunehmen. Daß sonstige flüchtige Phosphorverbindungen das Resultat in dieser Weise beeinflußt hätten, ist nicht wahrscheinlich, da diese alle hochmolekular sind.

Als einziger, das Resultat bis zu einem gewissen Grade beeinflussender Fehler kommt demnach nur derjenige der Einstellung in Betracht, so daß insgesamt an eine Erklärung der Wellenlängenänderungen allein durch Versuchsfehler nicht zu denken ist.

---

[1]) vgl. Küpper a. a. O. S. 61.

2. Versuch einer Erklärung für die beobachteten Resultate.

In zwei Fällen, einmal bei der Phosphoremanation und dann bei sich langsam oxydierendem Trioxyd, trat bei meinen Untersuchungen eine Vergrößerung der halben Wellenlängen in Luft ein.

Bei den mit den stärksten Ionisatoren vorgenommenen Versuchen von Küster und Küpper trat ein solches Ansteigen in noch erhöhterem Maße auf. Da die ersten Beobachtungen dieser Art an $\varkappa$-Werten gemacht worden sind, so berechnen die beiden Beobachter aus der Wellenlängenänderung unter Berücksichtigung der Temperaturänderungen die Erhöhung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$.

Im Anschluß an die Arbeit von Rohlf sprach Herr Professor Richarz bereits die Ansicht[1]) aus, daß in diesen Änderungen höchstwahrscheinlich eine Annäherung an den einatomigen Gaszustand zu erblicken ist und daß nicht nur die durch Ionisation völlig dissoziierten Molekeln als diejenigen anzusehen sind, welche die Erhöhung von $\varkappa$ bewirken, da deren Anzahl im Verhältnis zur Gesamtmolekelzahl zu gering ist, sondern daß vielleicht auch eine Mitwirkung derjenigen Molekeln in Betracht zu ziehen ist, welche durch den Einfluß des Ionisators dem Zerfall genähert[2]) sind. Diese von Herrn Professor Richarz auch weiterhin vertretene Ansicht, welche die Grundlage für den Erklärungsversuch in der Küpperschen Arbeit bildet, kann ich auf Grund meiner Resultate noch weiter unterstützen.

Nun macht Herr Professor Richarz in seinem am 7. Mai 1913 in der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften gehaltenen Vortrage weiter darauf aufmerksam, daß die auf Grund der bisherigen Beobachtungen angestellten Überlegungen sich zunächst nur an die Schallgeschwindigkeit knüpfen können. Direkt gemessen wurden in allen Fällen die Wellenlängen, die mit der Schallgeschwindigkeit in der bereits auf

[1]) F. Richarz, Marburger Sitz.-Ber. 1910 S. 112.

[2]) vgl. Max Volmer, Ann. d. Phys. 40 (1913) S. 775, sowie Leipziger Habilitationsschrift, wo auf ganz anderer Basis eine ähnliche Lockerung im Molekül angenommen wird.

S. 11 (Formel (2)) angegebenen Weise zusammenhängen; es ist:

(2) $$\nu \cdot \lambda = v.$$

Daraus ergibt sich für die Wellenlänge:

(4) $$\lambda = \frac{v}{\nu}.$$

Letztere läßt sich unter Benutzung der Laplaceschen Formel $v = \sqrt{\varkappa \cdot \frac{p}{\mu}}$ für ein vollkommenes Gas ganz allgemein auch durch folgenden Ausdruck darstellen:

(5) $$\lambda = \frac{1}{\nu}\sqrt{\varkappa \cdot \frac{p}{\mu}}.$$

In dieser Formel ist unter $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$, unter p der Druck und μ die Dichte des Gases, ferner unter ν die Schwingungszahl zu verstehen.

Wenn wir einer Wellenlängenänderung theoretisch auf den Grund gehen wollen, so haben wir die in Formel (5) auftretenden Größen einzeln auf ihre Veränderlichkeit hin zu untersuchen. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß die Schwingungszahl ν und der Druck p konstant blieben. Veränderlich sind mithin in dem obigen Ausdrucke nur $\varkappa$ und die Dichte μ.

$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ läßt sich auf Grund theoretischer Überlegungen[1]) aus der kinetischen Gastheorie ganz allgemein in folgender Weise darstellen:

(6) $$\varkappa = 1 + \frac{2}{3}\frac{1}{1 + \frac{d L_i}{d L_p}},$$

wo L_i die intramolekulare, rotatorische und oszillatorische Energie und L_p diejenige der progressiven Bewegungen bedeutet. Eine Vergrößerung von $\varkappa$ tritt ein, entweder wenn L_i abnimmt oder L_p wächst, oder auch wenn sich L_i und L_p gleichzeitig in der angegebenen Weise ändern; schließlich können L_i und L_p beide

[1]) vgl. z. B. Kirchhoff, Theorie der Wärme (hrsg. v. Planck) S. 169.

auch gleichzeitig wachsen bezw. abnehmen, jedoch so, daß L_p relativ stärker wächst bezw. weniger abnimmt als L_i. Gerade dieser Fall kommt für uns besonders in Betracht in dem Beispiel, an welchem ich das Zustandekommen einer solchen Änderung erläutern will. Wir denken uns ein durch Röntgenstrahlen ionisiertes zweiatomiges Gas. Röntgenstrahlen sind äußerst kurze, intensive Impulse elektrischer und magnetischer Kräfte, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen. Daß beim Auftreffen derselben auf die Molekeln eines Gases die Energie der progressiven Bewegungen aller im Wirkungsbereich der Röntgenstrahlen liegenden Moleküle vergrößert wird, darf wohl ohne weiteres verständlich sein. Ebenso ist klar, daß die intramolekulare Energie L_i für alle infolge der Ionisation völlig dissoziierten Molekeln annähernd verschwindet. Für die Art und Weise, wie die bedeutend größere Anzahl von dem Zerfalle genäherten Molekeln den $\varkappa$-Wert erhöhen helfen kann, seien die Vorstellungen von Herrn Professor Richarz aus seiner neuesten Abhandlung[1]) wörtlich wiedergegeben: „Außer den völlig ionisierten Molekeln können nun diejenigen, welche durch ionisierende Einflüsse dem Zerfall genähert sind, in der Weise den $\varkappa$-Wert erhöhen helfen, daß bei ihnen durch den betreffenden Einfluß schon vor Erregung der Schallwellen L_i einen übernormalen Wert hat.[2]) Letzteres entspricht den allgemein geltenden Vorstellungen, daß durch die Ionisatoren zunächst die intramolekulare Energie der einzelnen Atome gesteigert wird, bis diese Steigerung zur Sprengung des Molekularverbandes führt. Bei den Schallschwingungen führen nun die adiabatischen Druckänderungen primär nur Änderungen von L_p herbei, durch dessen Wert allein genommen der Druck gegeben ist. Erst durch Ausgleich vermittels der Zusammenstöße der Molekeln untereinander wird sekundär auch L_i verändert. Wenn nun L_i für diejenigen Molekeln, bei denen der Zusammenhalt der Atome gelockert ist, von vornherein einen übernormalen Wert hat, so sind diese bei den Schallschwingungen unzugänglicher für die

[1]) Sitz.-Ber. zur Beförderung d. gesamten Naturwissenschaften Marburg 1913, Sep.-Abdruck S. 4.

[2]) Das stimmt mit der früher von F. Richarz schon prinzipiell ausgesprochenen Ansicht bei O. Rosenstock, Diss. Marburg 1906 S. 34, überein.

Übertragung neuer Energie auf die Atome von der progressiven Energie L_p der Molekeln her."

Infolgedessen würde d Li verkleinert, mithin $\varkappa$ vergrößert werden. Was die Änderung der Dichte anlangt, so habe ich in der Diskussion der Fehlerquellen darauf hingewiesen, daß bei einem vollkommenen Gase unter normalen Bedingungen und bei gleicher absoluter Temperatur $\frac{p}{\mu}$ nach dem Gesetz von Boyle und Mariotte eine Konstante ist. Ändert sich der Druck, dann ändert sich in gleicher, aber entgegengesetzter Weise die Dichte.

Bei einem ionisierten Gase kann jedoch von normalen Bedingungen keine Rede sein, mithin läßt sich auch nichts über den Quotienten $\frac{p}{\mu}$ aussagen.

Wir wissen, daß auf Grund der Versuchsbedingungen der Druck konstant geblieben ist, die Dichte kann sich jedoch jetzt verändert haben.

Betrachten wir wieder ein zweiatomiges ionisiertes Gas; die infolge der Ionisation völlig dissoziierten Molekeln werden das doppelte Volumen wie im unveränderten Zustande liefern. Da ihnen aber kein größerer Raum als zuvor zur Verfügung steht, so muß sich der Druck im Rohre ein wenig erhöhen, die Gesamtmasse hingegen bleibt dieselbe. Bei der Druckausgleichung, was in diesem Falle eine geringe Druckabnahme bedeutet, wird sich daher die Dichte des Gases etwas verringern müssen.

Schließlich wäre es denkbar, daß das beeinflußte Gas nicht mehr als vollkommenes angesehen werden darf. In einem solchen Falle gelten die den bisherigen Schlüssen zugrunde liegenden Formeln nicht mehr; der Zusammenhang zwischen p und μ ergibt sich dann aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung und das entsprechende $\varkappa$ nach Boltzmann;[1]) betreffs der daran anzuknüpfenden Konsequenzen sei auf die bereits erwähnte Publikation von Prof. Richarz[2]) verwiesen.

---

[1]) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II (1898) S. 53.

[2]) F. Richarz, Berichte. d. Gesellsch. z. Beförderung d. gesamten Naturw. Marburg 1913.

Ich will nun versuchen, zu zeigen, in welcher Weise diese bisher ganz allgemeinen Betrachtungen auch für die durch die Phosphoremanation veränderte Luft möglicherweise Gültigkeit finden können. Dazu ist zunächst erforderlich, kurz auf den Oxydationsmechanismus bei Phosphor einzugehen.

Daß kurzwellige Strahlen oder die direkte Oxydation von Phosphor zu P_4O_6 die Ionen liefernden Prozesse nicht sein können, darüber kann, wie ich bereits auseinandersetzte, kein Zweifel bestehen.

Die Erklärung ist wohl in der Eigenart des Oxydationsprozesses von P_4O_6 zu P_2O_5 zu suchen. Die äußerst verwickelten, bei allen Autoxydationsprozessen auftretenden Verhältnisse haben bis heute noch keine sichere Erklärung gefunden. Es wird auch wohl kaum möglich sein, alle Autoxydationsprozesse von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu erklären. Im wesentlichen stehen sich hier zwei von mir schon erwähnte Theorien gegenüber, nämlich die von Engler und Weißberg,[1]) der sich auch Wild, Bodländer und andere anschließen, und diejenige, welche von van't Hoff[1]) und seinen Mitarbeitern Ewan und Jorissen vertreten wird.

Nach der Anschauung von Engler und Weißberg erfolgt die Autoxydation — so bezeichnet man die langsame Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur — durch direkte Anlagerung von Sauerstoffmolekülen O_2. Dadurch bilden sich primär sogen. Holoxyde, die dann ihrerseits die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an oxydationsfähige Körper, z. B. an den Stoff selbst oder an den Sauerstoff der Luft unter Ozonbildung abzugeben vermögen. Für diese letzte Art bietet die Oxydation des Phosphors zu P_4O_6, die unter Ozonbildung erfolgt, ein Beispiel.

van't Hoff mit seinen Mitarbeitern ist der Ansicht, daß bei der Autoxydation der Sauerstoff in ionisiertem bezw. atomistischem Zustande zur Wirkung kommt.

Er nimmt an, daß schon vor der Oxydation die Sauerstoffmoleküle bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch in außerordentlich geringer Zahl, in positive und negative Ionen ge-

[1]) vgl. die Zitate auf S. 10 dieser Arbeit.

spalten sind; der autoxydable Körper verbraucht die eine Gattung von Ionen, sagen wir die negativen, zur Oxydation, während die übrigbleibenden, entgegengesetzt geladenen — hier die positiven — Ionen andere, unter gewöhnlichen Umständen nicht oxydable Körper zu oxydieren vermögen, z. B. wieder molekularen Sauerstoff O_2 zu Ozon O_3.

Die Annahme van't Hoffs, daß Sauerstoffgas freie Atome enthält, ist sehr wahrscheinlich. Ich möchte hier kurz auf folgendes hinweisen. Bei der chemischen Wirkung der für gewöhnlich einwertigen Elemente (z. B. Chlor, Natrium, Wasserstoff usw.) wird vielfach eine vorherige völlige Dissoziation der in Reaktion tretenden Atome für wahrscheinlich gehalten.[1]) Es ist aber nicht einzusehen, daß für mehrwertige Elemente solche Reaktionen nicht auch in Frage kommen sollten. Bei mehrwertigen Elementen, wie z. B. Sauerstoff, werden die Verhältnisse dadurch kompliziert, daß noch ein Zwischenzustand eintritt ($O_2 \rightleftarrows$ — O — O —, halb dissoziiert[2]) oder in der Bezeichnungsweise von Prof. Richarz „gelockerte Moleküle"), bei dem die Atome noch zusammenhängen und wobei diese als aktiver Komplex mit aufgespaltenen Valenzen in Wirksamkeit treten.

Die Autoxydationen werden demnach im allgemeinen sowohl semimolekular als auch andere molekular verlaufen, wobei komplizierte Zwischenreaktionen nicht ausgeschlossen sind.

Wir kehren nunmehr zur Phosphoremanation zurück. Über die Oxydation des Phosphors zu P_4O_6, die wir bereits gestreift haben, brauchen wir uns keine weitere Rechenschaft zu geben, da sie für den Ionisationsvorgang bezw. eine damit in Zusammenhang stehende Veränderung des untersuchten Gases nicht in Betracht kommt.

Von der Oxydation des Phosphortrioxyds zu Pentoxyd haben Schenck und Banthien[3]) nachgewiesen, daß sie rein semimolekular ist, d. h. daß sie durch Sauerstoffatome erfolgt. In Anbetracht

---

[1]) Engler und Weißberg, Krit. Stud. über die Vorgänge der Autoxyd., Vieweg 1904, S. 26 Zeile 4 von oben.

[2]) F. Richarz und Rob. v. Helmholtz, Wied. Annalen 40 (1890) S. 185 Zeile 9 von oben u. S. 198.

[3]) Banthien, Diss. Marburg 1906 S. 35.

der dabei auftretenden starken Leitfähigkeit kann man sich vielleicht folgendes Bild von dem Vorgang machen. Wir gehen dabei aus von der Gleichgewichtsbedingung $O_2 \rightleftarrows O^+ + O^-$. Zunächst wird das Phosphortrioxyd sämtliche bei dem betreffenden Gleichgewichtszustande vorhandenen Ionen der einen Art, etwa die negativen, verbrauchen und sich weiter oxydieren, jedoch noch nicht bis zur höchsten Stufe. Die übrigbleibenden Ionen der anderen Gattung, hier die positiven, werden vom Luftstrom mitgerissen, während sich sofort von neuem das alte Gleichgewicht $O_2 \rightleftarrows O^+ + O^-$ nachbildet. Infolge der rein elektrostatischen Anziehung bevorzugen die teilweise oxydierten Molekeln nun sämtliche positiven Ionen zur Oxydation, und die negativen werden vom Luftstrom mitgenommen. Die zwischen den fortgeführten positiven und negativen Ionen bestehende elekrostatische Wirkung, die infolge der schweren Beweglichkeit derselben nicht notwendig zur Vereinigung zu führen braucht, ist vielleicht der Grund dafür, daß sie keine Ozonbildung bewirken können. Durch die abwechselnde Aufnahme von positiven und negativen Atomionen, die praktisch nicht in der beschriebenen Regelmäßigkeit vor sich gehen wird, läßt sich vielleicht auch das neutrale Verhalten des entstandenen P_2O_5, durch welches die Elektrizitätsübertragung sicher nicht zustande kommt, erklären.

Der Oxydationsvorgang wird sich in dieser Weise stets wiederholen unter Bildung von neutralem P_2O_5 und atomistischem, geladenem Sauerstoff beiderlei Vorzeichens.

Die Annahme von freien positiven und negativen Ionen müssen wir machen, da sowohl negativ als auch positiv elektrische Körper von der Phosphoremanation entladen werden, ein Faktor, der in der Literatur nicht genügend berücksichtigt wird.

Daneben erscheint jedoch das Vorhandensein von freien, ungeladenen Sauerstoffatomen nicht ausgeschlossen. Es ist dies durchaus keine neue Annahme,[1]) sie findet sich bereits in der

[1]) vgl. z. B. R. v. Helmholtz und F. Richarz, „Über die Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf den Dampfstrahl und über die Dissoziation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs, Wiedemanns Ann. 40 (1890) S. 190 Zeile 13 von oben.

Literatur vor, jedoch ist die Existenz von solchen neutralen Atomen noch nicht nachgewiesen.

Über das Wesen der Oxydationsvorgänge bei Phosphor und seinen Oxyden sind unsere Kenntnisse noch sehr gering, so daß die angestellten Betrachtungen zunächst nur Hypothese bleiben.

Jedenfalls liegen hier eigenartige Erscheinungen vor, wie schon die vorläufig noch rätselhaften maximalen Druckgrenzen beweisen.

Sowohl geladene als auch neutrale Sauerstoffatome können für eine $\varkappa$-Erhöhung und für eine Dichteänderung in dem früher besprochenen Sinne in Betracht kommen.

In dieser Weise lassen sich vielleicht die gemachten Beobachtungen erklären. Inwieweit dieser Erklärungsversuch noch weiterer Vervollkommnung bezw. Modifizierung bedarf, läßt sich bei dem gegenwärtigen Beobachtungsmaterial nicht entscheiden.

Ein bedeutender Fortschritt wird es sein, wenn erst noch die einatomigen Gase auf ihr Verhalten bei Ionisierung hin untersucht sind. Untersuchungen dieser Art sind im hiesigen Institut bereits von Herrn Ingenieur Strieder bei Argon in Angriff genommen. Je nachdem sich hierbei eine Wellenlängenänderung zeigt oder nicht, wird sich eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten von Herrn Professor Richarz ergeben.

Zum Schlusse möchte ich erwähnen, daß in letzter Zeit bei Herrn Trautz in Heidelberg für Chlor ebenfalls eine Erhöhung des $\varkappa$-Wertes bei Belichtung mit vorher durch eine dicke Platte gewöhnlichen Glases filtriertem Quecksilberbogenlicht gefunden wurde. Die erste Abhandlung von Trautz [1]) in Eders Jahrbuch der Photographie datiert vom 16. 3. 1911, erschien also zwei Jahre später als die Rohlfsche [2]) Publikation und auch erst nach den Veröffentlichungen von Richarz [3]) und Küster.[4]) Herr Trautz,

---

[1]) M. Trautz, Über den Budde-Effekt (16. 3. 1911); Eders Jahrb. d. Photogr. und Reproduktionstechnik I (1911) S. 172 ff.

[2]) E. Rohlf, Diss. Marburg 1909 S. 45.

[3]) F. Richarz, Marburger Sitz.-Ber. 1910 S. 111 (14. Aug.).

[4]) K. H. Küster, Diss. Marburg 1911 S. 40 ff.

der die Erklärung für den erhöhten $\varkappa$-Wert in einer Verkleinerung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v erblickt, glaubt, daß bei seinen Versuchen „an eine auch nur einigermaßen merkliche Ionisation“ [1]) nicht zu denken ist. Wir brauchen daher hier nicht näher auf die Versuche einzugehen.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf eine Publikation von Rudolf Schenck [2]) hingewiesen, betitelt: „Betrachtungen über photochemische Gleichgewichte und ihre Beziehung zu den Dunkelgleichgewichten“.

Der Verfasser stellt darin eine Reihe photochemischer Überlegungen an, auf Grund deren Versuche in Aussicht genommen sind. Herr Schenck wendet seine theoretisch gefundenen Resultate schließlich auf die spezifische Wärme an, für die er eine Veränderung hypothetisch findet.

[1]) vgl. M. Trautz, Die Geschwindigkeit von Gasreaktionen, Zeitschr. f. Elektrochemie 18 (1912) S. 519.

[2]) Rud. Schenck, Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterländ. Kultur, Naturw. Sekt. Breslau 1912 (Sitzung v. 17. 7. 1912).

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. F. Richarz,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und ihr sein dauerndes Interesse entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich herzlichst

Herrn Professor Dr. F. A. Schulze

für die stete Unterstützung und die gütigst erteilten Ratschläge bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Zu Danke verpflichtet bin ich auch Herrn Prof. Dr. A. Thiel und Herrn Privatdozent Dr. Flade für die werten Ratschläge in chemischen Fragen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Richard Ludwig, wurde am 27. Januar 1891 als Sohn des Weinhändlers Heinrich Ludwig zu Ober-Ingelheim a. Rhein (Rheinhessen) geboren. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule und fünfjährigem Besuch der höheren Bürgerschule meines Heimatsortes trat ich Ostern 1905 in die Untersekunda des Realgymnasiums zu Mainz ein, welches ich Februar 1909 mit dem Reifezeugnis verließ. Im Sommersemester desselben Jahres begann ich mathematische und naturwissenschaftliche Studien an der Universität Bonn, wo ich bis Ostern 1910 blieb. Sommer 1910 war ich in München immatrikuliert, und seit Wintersemester 1910/11 bin ich ohne Unterbrechung in Marburg. Das Examen rigorosum bestand ich am 12. November 1913. In der folgenden Zeit bereitete ich mich in Marburg für das Staatsexamen vor; außerdem bin ich seit Beginn des Wintersemesters 1913/14 als Hilfsassistent am Physikalischen Institut der Universität Marburg tätig.

Meine akademischen Lehrer, denen ich zu großem Danke verpflichtet bin, waren

in Bonn: Anschütz, Brauns, Kayser, Kölpin (†), Kowalewski, London, Müller, Pohlig;

in München: v. Bayer, Burger, Goßner, v. Groth, Rothpletz;

in Marburg: Bauer, Cohen, v. Dalwigk, Feußner, Flade, Fries, Hartmann, Hellinger, Hensel, Misch, Natorp, E. R. Neumann, Richarz, Schücking, Schulze, Schwantke, Take, Thiel, Wegener, Zincke.